

JUSTUS LIEBIG'S  
ANNALEN  
DER  
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,  
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

---

BAND 382.

---



LEIPZIG.  
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG  
1911.



# Inhaltsanzeige des 382. Bandes.

---

## Erstes Heft.

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau:	
v. Braun, J., Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde. [I. Abhandlung.] . . . . .	1
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:	
Pschorr, R., und Gg. Knöffler, Über die Konstitution des Morphothebains II. Synthese des durch Abbau von Morphothebain erhaltenen Tetramethoxyphenanthrens . . . . .	50
Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend:	
Grohmann, Oskar, Über die Oxydation von 3- und 7-Methylharnsäure bei Gegenwart von Ammoniak . . . . .	62
Bamberger, Eug., und W. Ham, Über das Verhalten einiger parasubstituierter Nitrosobenzole gegen konzentrierte Schwefelsäure . . . . .	82
Berichtigung dazu . . . . .	378

---

## Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich:	
Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll.	
XVI. Willstätter, Richard, und Max Utzinger, Über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls . . . . .	129
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bristol:	
Francis, Francis, und M. Nierenstein, Über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankalium auf Benzoyloxybenzoesäuren und acylierte Oxybenzoyloxybenzoesäuren . . . . .	194

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Albertus-Universität zu Königsberg i. Pr.:	

I. Klinger, H., Über Synthesen durch Sonnenlicht .	211
II. Benrath, Alfred, Über photochemische Reaktionen in wäßrigen Lösungen . . . . .	222

### Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:

Einhorn, Alfred, und Leo Rothlauf, Über das Verhalten gemischter Kohlensäureester beim Erhitzen	237
---	-----

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München:

Lipp, Peter, Über Isocamphan . . . . .	265
--	-----

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München:

Wieland, Heinrich, und Paul Kappelmeier, Untersuchungen über das Morphin (I) . . . . .	306
--	-----

Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.

Ost, H., F. Westhoff und L. Gessner, Zellstoffviscose und Stärkeviscose . . . . .	340
---	-----

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena:

Rabe, Paul, und Oswald Marschall, Fluorescenzerscheinungen bei Chinaalkaloiden. [XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis der Chinaalkaloide.] . . . . .	360
--	-----

Rabe, Paul, und Ernst Milarch, Über die Spaltung des Isonitrosochinotoxins. [XIV. Mitteilung: Zur Kenntnis der Chinaalkaloide.] . . . . .	365
---	-----

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.

Decker, Herman, und Paul Becker, Kondensation eines substituierten Formamids zu einem Derivat des Aminomalonyldiamids . . . . .	369
---	-----



# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

382. Band.

## Über den Zerfall quartärer Ammonium- hydroxyde;

von *J. v. Braun.*

[I. Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingelaufen am 19. April 1911.)

Durchmustert man die in der Literatur zerstreuten Beobachtungen über den Zerfall quartärer Ammoniumsalze bei höherer Temperatur, so findet man, daß sie sich im großen und ganzen derjenigen Gesetzmäßigkeit fügen, die ich in besonders eingehender Weise in den letzten Jahren bei den Trialkylcyanammoniumbromiden  $[R_1.R_2.R_3.N.CN]Br$  — den vorübergehenden Additionsprodukten von Bromcyan an tertiäre Amine — feststellen konnte<sup>1)</sup>: je kleiner ein Alkylrest ist, um so mehr Tendenz zeigt er, sich vom Stickstoff loszulösen, um sich mit dem gleichzeitig abgespaltenen Säurerest zu vereinigen; enthält er in der Nähe des Stickstoffs eine doppelte Bindung oder einen aromatischen Kern, so sinkt seine Haftfestigkeit in ganz besonders hohem Maße.

Trotz der zuweilen gleichzeitig nach zwei, ja nach drei verschiedenen Richtungen verlaufenden Dissoziation ist diese Gesetzmäßigkeit in ihren allgemeinen Zügen

<sup>1)</sup> Vgl. die Literaturangaben darüber Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3209 (1910).

doch unschwer bei den quartären Ammoniumsalzen zu erkennen: wie sich beispielsweise Diäthylmethylamin  $(C_2H_5)_2N.CH_3$  mit Bromcyan ausschließlich zu Brommethyl  $Br.CH_3$  und Diäthylcyanamid  $(C_2H_5)_2N.CN$  umsetzt, so liefert Dimethyldiäthylammoniumchlorid  $(CH_3)_2N(C_2H_5)_2.Cl$  bei höherer Temperatur fast nur Chlormethyl  $ClCH_3$  und Diäthylmethylamin  $(C_2H_5)_2N.CH_3$ <sup>1)</sup>, Trimethyläthylammoniumchlorid  $(CH_3)_3NC_2H_5.Cl$  der Hauptsache nach Chlormethyl und Dimethyläthylamin  $(CH_3)_2N.C_2H_5$ <sup>2)</sup> und selbst Triäthylmethylammoniumchlorid  $(C_2H_5)_3N.CH_3.Cl$  spaltet sich weitgehend unter Bildung von Triäthylamin, wenn auch die Chloräthylbildung hier schon sehr in den Vordergrund tritt (Collie und Schryver); wie sich ferner Dipropylmethylamin  $(C_3H_7)_2N.CH_3$  mit Bromcyan zu Brommethyl und Dipropylcyanamid  $(C_3H_7)_2N.CN$  umsetzt und Basen, in denen Methyl oder Äthyl neben höheren Homologen des Propyls vorkommen, ebenfalls nur Methyl oder Äthyl verlieren, so spaltet auch z. B. das Trimethylisobutyl- und das Trimethylisoamylammoniumchlorid  $[(CH_3)_3N.C_4H_9.Cl$  und  $(CH_3)_3N.C_5H_{11}.Cl]$  beim Erhitzen fast nur Methylchlorid ab (Collie und Schryver), und das Merlingsche Hexenyltrimethylammoniumchlorid (Butallylmethylcarbintrimethylammoniumchlorid nach Merling)  $CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).N(CH_3)_3Cl$  liefert bei höherer Temperatur glatt das Hexenyldimethylamin (Butallylmethylcarbindicimethylamin)  $CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)N(CH_3)_2$ <sup>3)</sup>. — Andererseits gibt Trimethylallylchlorid  $(CH_3)_3N.C_3H_5.Cl$  bei der Dissoziation als Chloralkyl fast ausschließlich Allylchlorid  $C_3H_5Cl$  ab<sup>4)</sup>, aus Triäthylbenzylammoniumjodid  $(C_2H_5)_3NC_7H_7.J$  entsteht fast nur Benzyljodid<sup>5)</sup>, und aus Trimethylbenzylammoniumchlorid  $(CH_3)_3N.CH_2C_6H_5.Cl$  wird Benzylchlorid  $C_6H_5CH_2Cl$

<sup>1)</sup> V. Meyer und Lecco, diese Annalen 180, 177 (1876).

<sup>2)</sup> Collie und Schryver, Journ. chem. Soc. 57, 767 (1890).

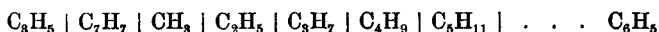
<sup>3)</sup> Merling, diese Annalen 264, 326 (1891).

<sup>4)</sup> Collie und Schryver, a. a. O.

<sup>5)</sup> Viktor Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 309 (1877).

viel reichlicher wie Methylchlorid gebildet<sup>1)</sup> — ganz entsprechend z. B. dem Verhalten des Methylallylanilins  $C_6H_5N(C_3H_5)CH_3$  und Methylbenzylanilins  $C_6H_5N(C_7H_7)CH_3$  gegen Bromcyan, die damit reines Methylphenylcyanamid  $C_6H_5N(CN)CH_3$  neben Allylbromid  $C_3H_5Br$  bzw. Benzylbromid  $C_7H_7Br$  liefern.

Diese relative Leichtigkeit der Abspaltung der Alkylreste, die in folgender, schon vor mehreren Jahren von mir aufgestellten Reihenfolge der Haftfestigkeit zum Ausdruck kommt:



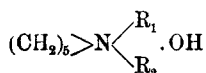
läßt sich nicht nur dann beobachten, wenn Chlor, Brom oder Jod als Säurereste am quartären Stickstoff fungieren, sondern bleibt auch bei Ammoniumsalzen mit komplizierteren Säureresten erhalten: wie kürzlich E. v. Meyer gezeigt hat<sup>2)</sup>, erfolgt bei vierfach alkylierten Ammonium-cyaniden, -rhodanaten, -phenolaten, -benzoaten, ja sogar bei Salzen der p-Tolylsulfinsäure die bei höherer Temperatur einsetzende Dissoziation fast ausschließlich in der Weise, daß Benzyl vom Stickstoff losgelöst wird, wenn es sich im Molekül neben Methyl oder Äthyl vorfindet, Methyl — wenn es neben Äthyl an den Stickstoff gebunden ist: von der Natur des Säurerestes scheint also die relative Festigkeit der Bindung eines Alkylrestes in einer quartären Ammoniumverbindung unabhängig zu sein. —

Bei rein formaler Betrachtung wäre danach zu erwarten, daß auch dann, wenn sich Hydroxyl an Stelle eines beliebigen Säurerestes am quartären Stickstoff befindet, die Richtung der Spaltung mit der oben geschilderten ungefähr zusammenfallen sollte, daß es also bei einer quartären Base gelingen müsse durch Temperatursteigerung unter den am Stickstoff vorhandenen Alkylresten einerseits die der Größe nach kleinsten, anderer-

<sup>1)</sup> Collie und Schryver.

<sup>2)</sup> Abh. der K. S. Gesellschaft d. Wiss., Math.-phys. Kl. 31, 179 (1909).

seits das in der Nähe des Stickstoffs ungesättigte Allyl oder das aromatisch substituierte Benzyl vom Stickstoff zu entfernen. Daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr der praktisch oft so wichtigen Spaltung der quartären Ammoniumhydroxyde (über deren Verlauf auch die ausführlichsten Lehrbücher nur wenige Zeilen bringen) eine verwickeltere Gesetzmäßigkeit zugrunde liegen muß, trat mir zum erstenmal deutlich vor die Augen, als ich vor zwei Jahren den Zerfall einer Reihe von quartären Piperidiniumhydroxyden



untersuchte, bei denen sich ein einfaches Gesetz für den Verlauf der Spaltung gar nicht aufstellen ließ.<sup>1)</sup> Dasselbe fand ich, als ich die in der Literatur zerstreuten Beobachtungen über den thermischen Zerfall *offener* quartärer Ammoniumbasen (die namentlich von Collie und Schryver in größerem Umfang angestellt worden sind) miteinander verglich: zwar zeigte sich, daß auch in den quartären *Hydroxyden* Allyl und Benzyl austreten, wenn sie neben Methyl oder Äthyl vorhanden sind —  $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_7\text{H}_7.\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_3\text{H}_5.\text{OH}$  geben neben geringen Mengen von  $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_7\text{H}_7$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_3\text{H}_5$  vorwiegend  $(\text{CH}_3)_3\text{N}.$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NC}_7\text{H}_7.\text{OH}$  vorwiegend  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  (Collie und Schryver) — aber anders als bei den Salzen fällt das Resultat bei Hydroxyden mit den übrigen Resten aus:  $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{OH}$  liefert ausschließlich Diäthylmethylamin  $\text{CH}_3.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  als basisches Spaltungsprodukt,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{OH}$  — Dimethyläthylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_5.\text{OH}$  — Trimethylamin  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , aus norm. und iso-Propyltrimethylammoniumhydroxyd  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{OH}$  entsteht vorwiegend Trimethylamin neben ganz wenig norm. und iso-Propyldimethylamin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Collie und Schryver), und analoge Resultate liefert die Zersetzung Methyl-, Äthyl- und Propyl-haltiger *aromatischer*

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2532 (1909).

Basen; allerdings sind diese Resultate mit den oben geschilderten nicht ganz vergleichbar, da sie durch Kochen der quartären Jodide mit konzentriertem Kali und nicht durch Erhitzen der quartären Hydroxyde für sich erhalten worden sind.<sup>1)</sup>

Steigt man in der Reihe der Alkyle höher hinauf, so findet man beim Isobutyltrimethylammoniumhydroxyd  $C_4H_9N(CH_3)_3OH$  eine Spaltung, die fast nur Isobutyl-dimethylamin  $C_4H_9N(CH_3)_2$  liefert, beim Triäthylisoamylammoniumhydroxyd  $(C_2H_5)_3N.C_5H_{11}.OH$  einen fast vollständigen Zerfall in Diäthylisoamylamin  $(C_2H_5)_2N.C_5H_{11}$ , dagegen wiederum beim Trimethylisoamylammoniumhydroxyd  $(CH_3)_3NC_5H_{11}.OH$  eine vorwiegende Abspaltung des größeren Restes (unter Bildung von nur wenig Isoamyl-dimethylamin  $C_5H_{11}N(CH_3)_2$  und hauptsächlich von Trimethylamin)<sup>2)</sup>; diese Abstoßung des größeren Restes ist noch weitgehender beim tertiären Amyltrimethylammoniumhydroxyd (Collie und Schryver) und beim Hexenyltrimethylammoniumhydroxyd (Butallylmethylcarbintrimethylammoniumhydroxyd)  $C_6H_{11}N(CH_3)_3OH$ <sup>3)</sup>, welches, wie oben erwähnt, als Chlorid im Gegensatz hierzu nur das Methyl abspaltet.

Ungefähr wird demnach nach den bisherigen Beobachtungen die Abspaltbarkeit der verschiedenen Alkylreste in quartären Ammoniumhydroxyden durch die Reihenfolge

$C_3H_5 \mid C_7H_7 \mid C_2H_5 \mid C_3H_7 \mid C_5H_{11_{iso}} \mid C_6H_{11} \mid CH_3 \mid C_4H_{9_{iso}} \mid \dots \mid C_6H_5$   
ausgedrückt, die von der für die *Salze* geltenden in auffallender Weise abweicht, und zwar durch die eigentümliche Stellung, welche darin Methyl und i-Butyl einnehmen.

Daß nun der Zerfall eines Ammoniumhydroxyds trotz der formalen Analogie in der Konstitution sehr wohl

<sup>1)</sup> Claus und Rautenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 620 (1881); Claus und Hirzel, ebenda 19, 2786 (1886).

<sup>2)</sup> Collie und Schryver a. a. O.

<sup>3)</sup> Merling, diese Annalen 264, 348 (1891).

anderen Gesetzen als der Zerfall eines Ammoniumsalzes oder Bromcyan-Additionsproduktes folgen kann, wird erst klar, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es sich bei der Hydroxyddissoziation im Grunde um eine andere und zwar kompliziertere Reaktion handelt: während nämlich bei Salzen ein Alkyl unverändert abgestoßen wird, um sich mit dem gleichzeitig abgestoßenen Chlor, Brom oder anderen Säurerest zu vereinigen, findet bei der Spaltung der Hydroxyde allgemein gesprochen neben der Bildung einer tertiären Base die Bildung von Wasser und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff (Äthylen, Propylen, Amylen usw.) statt, und nur wenn die zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs nötigen Bedingungen ganz fehlen (wie bei Methyl und Benzyl) oder sehr mangelhaft ausgebildet sind (wie beim Allyl), kann, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, das Auftreten eines Alkohols wahrgenommen werden. Da somit die Alkylreste chemisch im allgemeinen noch weiter verändert werden, so ist zu erwarten, daß ihre Konstitution auf den Verlauf der Reaktion von großem Einfluß sein kann, daß vielleicht kleine Nuancen in ihrem Bau für die Richtung des Zerfalls bestimmend sein können, und daraus kann geschlossen werden, daß wohl das Zusammentragen eines noch sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials sich als notwendig erweisen wird, bevor man zu Sätzen von allgemeinerer Gültigkeit gelangt ist, die bei einer noch unbekannten Base die Richtung ihres Zerfalls mit einiger Wahrscheinlichkeit werden vorausbestimmen lassen.

Bei der experimentellen Inangriffnahme dieser Frage schien es mir am wichtigsten, zunächst einmal die normalen gesättigten, d. h. am einfachsten gebauten Alkyle bis zu den hochmolekularen hinauf auf ihr Verhalten bei dem thermischen Zerfall der quartären Ammoniumhydroxyde zu untersuchen, da bei den bisherigen Versuchen lediglich Methyl, Äthyl und Propyl Berücksichtigung gefunden haben. Das Resultat dieser Versuche

ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Zahlen den prozentualen Betrag derjenigen Spaltung (von den zwei möglichen) angeben, bei welcher ein gemischtes tertiäres, dimethyliertes Amin und Methylalkohol resultiert. Des Vergleichs halber sind in dieser Tabelle auch das Trimethyläthyl- und Trimethylpropylammoniumhydroxyd aufgenommen worden, deren Spaltung bereits Collie und Schryver untersucht hatten; die neben der propylierten Base stehende Zahl stammt übrigens nicht von diesen beiden Forschern, sondern ist, wie weiter unten gezeigt wird, aus Analogiegründen rein theoretisch abgeleitet worden.

1. $C_2H_5N(CH_3)_3OH$	0 Proz.	5. $C_6H_{13}N(CH_3)_3OH$	73 Proz.
2. $C_3H_7N(CH_3)_3OH$	5—10 „	6. $C_7H_{15}N(CH_3)_3OH$	75 „
3. $C_4H_9N(CH_3)_3OH$	50 „	7. $C_8H_{17}N(CH_3)_3OH$	75 „
4. $C_5H_{11}N(CH_3)_3OH$	60 „	8. $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3OH$	75 „

Das Resultat dieser Versuche ist recht einfach auszudrücken: es besagt, daß alle Homologen des Äthyltrimethylammoniumhydroxyds bei ihrem thermischen Zerfall einer Doppeldissoziation unterliegen, daß das prozentuale Verhältnis der beiden möglichen Spaltungsarten anfangs sehr zugunsten des Trimethylamins liegt, sich dann schnell zu seinen Ungunsten verschiebt, vom fünften Gliede ab jedoch konstant wird und sich überhaupt nicht mehr ändert. Kein normales Alkyl bis zum Cetyl mit sechzehn Kohlenstoffatomen hinauf ist in einem Ammoniumhydroxyd gegenüber einer Methylgruppe so fest am Stickstoff verankert, daß es nicht wenigstens teilweise abgestoßen würde, und eine Verlängerung der Kette über das Hexyl hinaus übt überraschenderweise überhaupt keine Wirkung mehr aus. —

Unter diesen Umständen schien es mir wichtig festzustellen, welchen Einfluß wohl die Verlängerung der Kette in einem Alkyl ausüben wird, wenn das Angegliederte gar keine kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt oder zum mindesten durch Vermittelung eines vom Kohlenstoff verschiedenen Elements angegliedert wird.

Bei den höheren Alkylen ist es zurzeit leider noch nicht möglich, derartige Derivate synthetisch darzustellen, mit alleiniger Ausnahme der Verbindungen vom Typus  $C_6H_5O(CH_2)_x.N(CH_3)_3OH$ , die man aus dem Trimethylamin und den Jodiden  $C_6H_5O(CH_2)_xJ$  wird erhalten können, welch letztere auf einem von mir erschlossenen Wege<sup>1)</sup> zugänglich geworden sind. In etwas größerer Auswahl ist es möglich — und zwar im wesentlichen auch auf Grund meiner eigenen synthetischen Versuche der letzten Jahre — die in Frage kommenden Derivate in den niederen Reihen synthetisch aufzubauen, und es gelang mir — wenn auch zum Teil unter sehr erheblichen experimentellen Schwierigkeiten — die folgenden sechs Derivate des Propyl-, Butyl- und Amyltrimethylammoniumhydroxyds in einer zur Untersuchung genügenden Menge und Reinheit zu erhalten. Die Zahlen geben wiederum den prozentualen Betrag derjenigen Spaltung an, bei welcher Methylalkohol und das gemischte tertiäre Amin entstehen.

9. $C_6H_5O(CH_2)_3N(CH_3)_3OH$	10 Proz.
10. $C_6H_5O(CH_2)_4N(CH_3)_3OH$	55 „
11. $CH_3O(CH_2)_5N(CH_3)_3OH$	60 „
12. $C_6H_5O(CH_2)_5N(CH_3)_3OH$	60 „
13. $NH_2(CH_2)_5N(CH_3)_3OH$	60 „
14. $C_6H_5CONH(CH_2)_5N(CH_3)_3OH$	60 „

Dieses Resultat überrascht nicht minder durch seine Einfachheit: es zeigt, wie aus dem Vergleich von 10 mit 3 und von 11, 12, 13 und 14 mit 4 hervorgeht, daß die Angliederung eines Restes auch von hohem Molekulargewicht fast ohne Einfluß auf den Verlauf der Spaltung ist, wenn keine direkte Kohlenstoffverknüpfung vorliegt, oder wenn der an das Alkyl angegliederte Rest kohlenstofffrei ist. Was in der Butyl- und Amylreihe gilt, gilt zweifellos auch in anderen Reihen, und man kann daraus mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß der Umfang, in welchem Propyltrimethylammoniumhydroxyd

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4110 (1906).



$C_3H_7N(CH_3)_3OH$  sich in Propyldimethylamin und Methylalkohol spaltet, und welcher von Collie und Schryver lediglich als sehr gering angegeben wird, nicht allzu verschieden sein wird von dem Betrag, in welchem die phenoxylierte Verbindung 9 die analoge Spaltung erleidet, d. h. 5—10 Proz. betragen muß, wie dies in der Tabelle auf S. 7 angegeben worden ist.

Die neben dem Methylalkohol aus den Ammoniumhydroxyden 2 bis 14 entstehenden gemischten tertiären Amine sind, wie zu erwarten war, völlig einheitlicher Natur. Überraschenderweise zeigte sich aber, daß dies bei den neben Trimethylamin entstehenden stickstofffreien Spaltungsprodukten nicht der Fall ist: wohl erweisen sich die aus Butyl-, Amyl-, Hexyltrimethylammoniumhydroxyd und aus den substituierten Hydroxyden 9 bis 14 entstehenden Olefinverbindungen: Butylen  $C_4H_8$ , Amylen  $C_5H_{10}$ , Hexylen  $C_6H_{12}$ , Pentenylamin  $NH_2(CH_2)_3CH=CH_2$  usw. als rein, aber beim Hexylen hört die Einfachheit der Verhältnisse auf: schon beim Heptyltrimethylammoniumhydroxyd ist eine Verunreinigung des Heptylens durch den Heptylalkohol zu erkennen, noch größer ist diese in der Octylreihe, und aus dem Cetyltrimethylammoniumhydroxyd entsteht der Kohlenwasserstoff Ceten  $C_{16}H_{32}$  nur in untergeordneter Menge, während an seiner Stelle im wesentlichen Cetylalkohol  $C_{16}H_{33}OH$  gebildet wird. Dieses Resultat, welches die allgemein verbreitete Ansicht<sup>1)</sup> widerlegt, als entstanden aus den zum Methyl homologen Alkylen bei der Ammoniumhydroxydspaltung nur Olefine, ist in mehr als einer Hinsicht bemerkenswert.

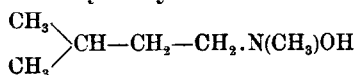
Vor allem zeigt es, daß die Bildung von ungesättigten Verbindungen, dort wo diese bei der Ammoniumhydroxydspaltung überhaupt auftreten, zweifellos ein primärer Vorgang ist (eine Ansicht, die schon mehrfach geäußert, aber experimentell meines Wissens noch nie bewiesen

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Bernthsens Lehrbuch d. organ. Chemie S. 127 (X. Aufl.).

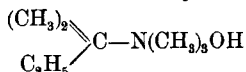
worden ist): denn würde sich beispielsweise bei der Zersetzung eines äthylhaltigen Ammoniumhydroxyds aus dem Äthyl zuerst der Äthylalkohol bilden, dann müßte er ebenso wie der Octyl- und Cetylalkohol zum allergrößten Teil erhalten bleiben und wäre schon längst nachgewiesen worden. Wenn also bei den höheren Alkylen eine immer mehr zunehmende Alkoholbildung wahrgenommen wird, so beruht das offenbar auf der mit zunehmender Länge der Kette immer mehr zunehmenden Abneigung gegen die Herstellung einer endständigen Doppelbindung, einer Abneigung, wie sie auch bekanntlich in dem Verhalten der normalen aliphatischen Bromide mit primär gebundenem Brom zum Ausdruck kommt.

Gehen wir nun noch einen Schritt weiter und machen die Annahme, daß der Austritt von Wasser das ist, was vor allem von einer quartären Base bei ihrem Zerfall, wenn irgend möglich, angestrebt wird, dann ergibt sich ein Gesichtspunkt, von dem aus sowohl meine oben mitgeteilten eigenen Versuche, als auch die damit scheinbar in Widerspruch stehenden eingangs erwähnten Beobachtungen anderer Forscher verständlich erscheinen: Wenn sich nämlich zeigt, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Äthyl und Methyl und von Propyl und Methyl das Äthyl und Propyl als Äthylen und Propylen aus dem molekularen Verband austreten, dann ist das dahin zu deuten, daß die Tendenz zur Bildung dieser beiden besonders symmetrisch gebauten Olefine die geringere (aus dem Verhalten der Ammoniumsalze sich ergebende) Haftfestigkeit des kleineren Methyls zu kompensieren vermag; bei den höheren normalen Resten nimmt sowohl die relative Haftfestigkeit gegenüber dem Methyl zu, als auch die absolute Leichtigkeit, mit der eine endständige Doppelbindung gebildet wird, ab und das hat zur Folge, daß die Methylalkoholabspaltung einerseits immer mehr in den Vordergrund tritt, und daß gleichzeitig der nicht Methylalkohol abspaltende Teil des Ammoniumhydroxyds in immer steigendem Maße den höheren Alkohol an Stelle

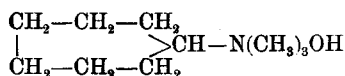
des Olefins liefert. Wenn sich nun zeigt, daß Isoamyltrimethylammoniumhydroxyd



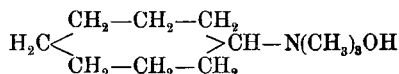
viel reichlicher wie die normale Verbindung Amylen liefert, daß bei der tertiären amyhlaltigen Base



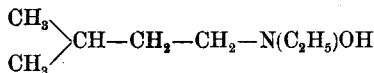
die Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  noch mehr in den Vordergrund tritt, daß ferner das Cycloheptanderivat



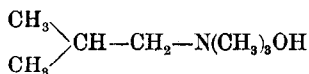
im Gegensatz zum n-Heptyltrimethylammoniumhydroxyd 80 Proz. Cyclohepten<sup>1)</sup> und die Cyclooctanbase



im Gegensatz zum n-Octyltrimethylammoniumhydroxyd 50 Proz. Cycloocten<sup>2)</sup> liefert, so wird man wohl nicht fehl gehen mit der Annahme, daß die sich hier durch Wasseraustritt bietende Möglichkeit der Erzeugung von ungesättigten Körpern mit einer mehr nach der Mitte des Moleküls hin, mehr symmetrisch gelegenen Doppelbindung die Olefinbildung begünstigt, daß aus demselben Grunde Isoamyltriäthylammoniumhydroxyd



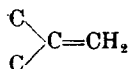
nur Äthylen, den symmetrischeren der beiden möglichen Kohlenwasserstoffe erzeugt, und daß aus einem genau entgegengesetzten Grund beim Isobutyltrimethylammoniumhydroxyd



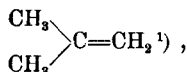
<sup>1)</sup> Willstätter, diese Annalen **317**, 221 (1901).

<sup>2)</sup> Willstätter und Waser, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1180 (1910).

die Methylalkoholabspaltung — im Gegensatz zur normalen Butylbase — ganz in den Vordergrund tritt; denn daß dem Komplex

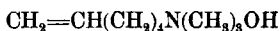


eine große Spannung innewohnt, daß er also relativ wenig leicht zustande kommen muß, kann unter anderem aus der auffallend großen Leichtigkeit geschlossen werden mit der sowohl beim Isobutylen



als auch bei analog gebauten komplizierteren Verbindungen<sup>2)</sup> Additionsreaktionen — vor allem die Hydratation — erfolgen.

#### Hexenyltrimethylammoniumhydroxyd



spaltet, wie Merling<sup>3)</sup> feststellte, der Hauptsache nach (80 Proz.) Trimethylamin ab und ebenso umfangreich scheint die analoge Spaltung des niederen Homologen  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  zu sein.<sup>4)</sup> Ich glaube, daß auch hier der Unterschied gegenüber dem gesättigten Amyl- und Hexyltrimethylammoniumhydroxyd darauf zurückzuführen ist, daß Gelegenheit zur Bildung von *an beiden Enden der Kette ungesättigten*, also wiederum symmetrisch

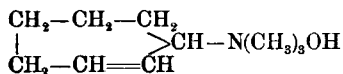
<sup>1)</sup> Vgl. Butlerow, diese Annalen 180, 245 (1876). Miklaschewsky, Ber. d. d. chem. Ges. 24 Ref. 269 (1891).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Wallachs Beobachtungen, diese Annalen 360, 101 (1908).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 264, 342 (1891).

<sup>4)</sup> A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 659 (1881). Die fast ausschließliche Bildung von Butadien  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  und Isopren  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}=\text{CH}_2$  aus den trimethylierten Ammoniumverbindungen mit den Resten  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (Ciamician und Magnaghi, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2079 [1885]) und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (Euler, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1989 [1897]) kann leider nicht direkt zum Vergleich herangezogen werden, da nicht die Hydroxyde für sich destilliert, sondern die Jodide mit Ätzkali erhitzt wurden.

gebauten Kohlenwasserstoffen gegeben ist und daß auf dieselbe Ursache die Erscheinung zurückzuführen ist, daß aus  $\Delta^2$ -Cycloheptentrimethylammoniumhydroxyd



neben Cycloheptadien bloß 5—8 Proz. Dimethylaminocyclohepten entstehen<sup>1)</sup>, während die gesättigte Ringbase (vgl. S. 11) 15 Proz. Dimethylaminocycloheptan entstehen läßt.

Zu einer festeren experimentellen Begründung dieser Ansicht wird sich die Untersuchung einer größeren Anzahl von ungesättigten Basen notwendig erweisen, genau so wie auf der anderen Seite auch die Untersuchung von Ammoniumhydroxyden mit verschiedenen stark verzweigten Alkylresten geboten erscheint. Da sowohl das eine, wie das andere eine kaum in kurzer Zeit zu bewältigende synthetische Vorarbeit voraussetzt, so habe ich mich zunächst nach leichter zugänglichen Beispielen umgesehen, von deren Untersuchung eine weitere Bestätigung oder Widerlegung der oben mitgeteilten Ansicht erwartet werden konnte, und habe solche Beispiele in der Tat in der Reihe der phenylierten Abkömmlinge des Äthyl-, Propyl- usw. -trimethylammoniumhydroxyds finden können. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt, in welcher auch das schon von Collie und Schryver untersuchte Benzyltrimethylammoniumhydroxyd aufgenommen worden ist und in welcher die Zahlen, wie früher, den Betrag derjenigen Spaltung angeben, bei welcher das gemischte tertiäre Amin und Methylalkohol entsteht.

15.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  gering
16.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  0 Proz.
17.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  70 „
18.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  75 „

<sup>1)</sup> Willstätter, diese *Annalen* **317**, 230 (1901).

Während das Benzyl sonst lockerer an den Stickstoff gebunden ist, wie Phenyläthyl, sehen wir aus dem Vergleich von 15 und 16, daß das letztere restlos — und zwar als Styrol  $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$  — abgelöst wird, und das kann wohl kaum anders gedeutet werden, als daß die benachbarte Lage des Benzolkerns und der aliphatischen Doppelbindung hier ein Produkt von relativ großer Symmetrie erzeugt; diese wird bei den höheren Homologen schnell geringer und so sehen wir, während der Stickstoff in 17 und 18 vom Phenyl abrückt, ein rapides Zurückgehen der Kohlenwasserstoffbildung.

Zusammenfassend ist man also wohl zunächst bezüglich des Zerfalls quartärer Ammoniumhydroxyde berechtigt zu sagen, daß die Richtung, in der er verläuft, vorgeschrieben wird einmal durch das Bestreben die relativ leicht beweglichen, locker gebundenen Reste abzustößen (und zwar sind das neben Allyl und Benzyl die relativ kleinen), dann aber durch das Bestreben durch Wasseraustritt Olefine von möglichst symmetrischem Bau zu erzeugen; dadurch daß beide Faktoren einander entgegenwirken können, ergibt sich ein scheinbar recht verwickelter Bild.

Ob diese zwei Gesichtspunkte sich in allen Fällen als ausreichend erweisen werden, um die Verhältnisse einfach zu beleuchten, ist natürlich im Augenblick nicht zu sagen. Sie stellen aber eine Arbeitshypothese dar, die, wie ich glaube, einen nicht geringen heuristischen Wert besitzt, und ich habe daher mit ihrer Aufstellung nicht gezögert. Die Gewißheit darüber, ob und in welcher Ausbeute aus einem quartären Hydroxyd  $X.N(CH_3)_3OH$  ein ungesättigtes Produkt oder ein gemischtes tertiäres Amin entstehen kann, ist praktisch von nicht untergeordneter Bedeutung, da die Hydroxyde meist sehr leicht zu erhalten sind (aus primären Basen  $X.NH_2$  durch erschöpfende Methylierung oder aus Halogenverbindungen  $X.Cl(Br, J)$  mit Trimethylamin) und ihr Zerfall und die Trennung der Zerfallsprodukte meist

keine Schwierigkeiten bietet. So glaube ich z. B., daß die im folgenden beschriebene Bildung der dimethylierten Basen aus den Hydroxyden 3 bis 8, 10 bis 14, 17 und 18 die bequemste Bildungsweise dieser gemischten tertiären Amine — und zugleich der aus ihnen durch Bromcyan zugänglichen monomethylierten sekundären — darstellt, da sich die partielle Methylierung der primären Amine  $X.NH_2$  einheitlich nicht gut leiten läßt; das Gegenteil gilt natürlich von der Darstellung der ungesättigten Verbindungen in den höheren (nicht aber in den niederen) Reihen: es wäre z. B. wenig rationell, auf diesem Wege von  $C_6H_5O(CH_2)_6J$  aus über das quartäre Jodid  $C_6H_5O.(CH_2)_6N(CH_3)_3J$  die Synthese des ungesättigten Äthers  $C_6H_5O(CH_2)_4CH=CH_2$  und daraus mit  $JH$  die des 1,5-Dijodhexans  $J(CH_2)_4CHJ.CH_3$  anzustreben, und ebensowenig erfolgreich würde wohl der Versuch zur Darstellung des Methenkörpers  $(CH_2)_5>C=CH_2$  aus  $(CH_2)_5>CH.CH_2NH_2$  und  $(CH_2)_5>CH-CH_2.N(CH_3)_3OH$  verlaufen. Auf der anderen Seite ist dagegen z. B. mit Sicherheit eine ergiebige Synthese des Isocrotylamins  $CH_2=CH-CH_2.CH_2.NH_2$  zu erwarten, wenn man die vom  $\epsilon$ -Chloramylbenzamid  $Cl(CH_2)_5NHCOC_6H_5$  über  $J(CH_3)_3N.(CH_2)_5.NHCOC_6H_5$  und  $OH.(CH_3)_3N(CH_2)_5NH_2$  zum Pentenylamin  $CH_2=CH(CH_2)_3NH_2$  führenden, im experimentellen Teil beschriebenen Reaktionen auf das aus Pyrrolidin zugängliche  $\delta$ -Chlorbutylbenzamid  $Cl(CH_2)_4NHCOC_6H_5$ <sup>1)</sup> übertragen wird.

### Experimenteller Teil.

Die Darstellung der in den folgenden Versuchen beschriebenen Ammoniumhydroxyde  $X.N(CH_3)_3OH$  geschah teils durch erschöpfende Methylierung des zugehörigen primären Amins  $X.NH_2$ , teils durch Einwirkung von Trimethylamin auf das Bromid oder Jodid  $XJ$  — dort nämlich, wo das letztere einfacher als das Amin zu er-

<sup>1)</sup> Braun und Beschke, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4119 (1906).

halten war. Die Destillation der Hydroxyde konnte mit einer einzigen Ausnahme bequem unter gewöhnlichem Druck vorgenommen werden, und die Trennung der basischen und nicht basischen Produkte im Destillat geschah in der bekannten einfachen Weise mit Hilfe von verdünnter Säure. Was die Stellung der doppelten Bindung in den bei dem Zerfall sich bildenden ungesättigten Verbindungen betrifft, so konnte ihre endständige Lage in fast allen Fällen sicher nachgewiesen, oder zum wenigsten sehr wahrscheinlich gemacht werden, und nur beim Phenylamylen  $C_6H_5 \cdot C_5H_9$  aus Phenylamyltrimethylammoniumhydroxyd (18) war die mir zur Verfügung stehende Menge der Substanz für eine Beweisführung leider zu gering; das ist um so mehr zu bedauern, als die schon von Tafel und Senfter bewiesene Konstitution:  $C_6H_5CH=CH \cdot CH_3$  des aus Phenylpropyltrimethylammoniumhydroxyd  $C_6H_5(CH_2)_3N(CH_3)_3OH$  entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs<sup>1)</sup> die Vermutung nahe legt, als übe der Benzolkern auf eine bei der Hydroxydspaltung entstehende Doppelbindung eine ähnlich anziehende Wirkung aus, wie dies für eine zweite schon vorhandene aliphatische Doppelbindung von Thiele beim Pentenyltrimethylammoniumhydroxyd  $CH_2:CH(CH_2)_3N(CH_3)_3OH$  nachgewiesen worden ist;<sup>2)</sup> ich hoffe diese Frage, die den oben erwähnten Gesichtspunkt des sym. Baues von Olefinverbindungen, die sich beim Zerfall der Ammoniumhydroxyde bilden, sehr nahe berührt, später eingehender untersuchen zu können.

*n*-Butyltrimethylammoniumhydroxyd,  $C_4H_9N(CH_3)_3OH$ .

Wenn man *n*-Butylamin in der gewöhnlichen Weise mit Jodmethyl (3 Mol.) und Alkali (3 Mol.) in methylalkoholischer Lösung behandelt und nach dem Eindampfen konz. Kalilauge zusetzt, so kann dem ausfallenden Gemenge von Jodkalium und quartärem Jodid,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2313 (1894).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 319, 226 (1901).



$C_4H_9N(CH_3)_3J$ , das letztere durch wiederholte Extraktion mit nicht zu wenig Chloroform entzogen werden. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Chloroform, erweicht beim Erhitzen im Capillarrohr bei  $225^\circ$  und schmilzt bei  $230^\circ$  unter Gasentwicklung.

0,2019 g gaben 0,1960 AgJ.

	Ber. für $C_4H_9NJ$	Gef.
J	52,26	52,46

Wenn man das Jodid in der üblichen Weise mit Silberoxyd behandelt, filtriert und auf dem Wasserbade eindampft, so erhält man, ohne daß sich hierbei eine Zersetzung bemerkbar macht, das zugehörige Hydroxyd als zähen Sirup, der erst beim Erhitzen über freier Flamme zerfällt, ohne einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen. Die basischen Produkte der Destillation werden in einer Flasche mit verdünnter Säure, die nicht basischen in einem dahinter geschalteten Gefäß, welches unverdünntes Brom enthält, absorbiert. Aus der sauren Lösung setzt Alkali außer Trimethylamin eine Base in Freiheit, die nach dem Trocknen über Stangenkali und Natrium völlig konstant bei  $96^\circ$  siedet und sich als das erwartete *Dimethylbutylamin*  $(CH_3)_2N.C_4H_9$  erweist.

0,2044 g gaben 0,5360  $CO_2$  und 0,2740  $H_2O$ .

	Ber. für $C_6H_{15}N$	Gef.
C	71,3	71,52
H	14,85	14,9

Es stellt eine leichtbewegliche Flüssigkeit von durchdringendem basischen Geruch dar, die sich in Wasser nur wenig löst. Das *Platindoppelsalz* scheidet sich erst beim starken Eindunsten der mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzten salzsauren Lösung in schönen rotgelben Blättchen vom Schmelzp.  $110^\circ$  ab.

0,1509 g gaben 0,0482 Pt.

	Ber. für $[C_4H_9N(CH_3)_2H]_2Cl_2Pt$	Gef.
Pt	31,86	31,94

Das *Pikrat* stellt rotgelbe, in heißem Alkohol leicht,

in kaltem ziemlich schwer lösliche Blättchen vom Schmelzp.  $98^{\circ}$  dar.

0,1260 g gaben 19,1 cem Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 740 mm Druck.

Ber. für  $C_8H_{15}N \cdot C_6H_5N_3O_7$

Gef.

N

16,97

17,05

Aus 31 g quartärem Jodid entstehen 6,5 g der tertiären Butylbase, während 13 g sich bilden müßten, wenn der Zerfall des Hydroxyds ausschließlich zu einer Abspaltung von Methylalkohol führen würde. Der Rest entweicht als Butylen  $CH_3-CH_2-CH=CH_2$  und wird, wenn auch wegen der zum Schluß recht stürmischen Entwicklung nicht quantitativ, so doch zum großen Teil vom Brom absorbiert. Nach dem Durchschütteln der mit Brom beschickten Vorlage mit Natriumbisulfit erhält man ein schweres farbloses Öl, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium völlig konstant bei  $166^{\circ}$ , dem Siedepunkt des 1,2-Dibrombutans  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  übergeht.

0,2271 g gaben 0,3966 AgBr.

Ber. für  $C_4H_8Br_2$

Gef.

Br

74,07

74,31

*n*-Amyltrimethylammoniumhydroxyd,  $C_5H_{11}N(CH_3)_3OH$ .

Ein Weg, der in bequemer Weise zu Verbindungen der normalen Amylreihe führt, ist von mir kürzlich in Gemeinschaft mit W. Sobiecki angegeben worden<sup>1)</sup>; die Methode besteht darin, daß man im Chloramylbenzamid  $Cl(CH_2)_5NHCOC_6H_5$ , dem Aufspaltungsprodukt des Piperidins durch Chlorphosphor, das Chlor — nach vorhergehender Substitution durch Jod — gegen Wasserstoff austauscht; die resultierende Benzoylverbindung des *n*-Amylamins  $C_5H_{11}NHCOC_6H_5$  kann dann entweder zum Amin selbst verseift, oder durch Destillation mit Bromphosphor in das *n*-Amylbromid  $C_5H_{11}Br$  verwandelt werden. Zur Darstellung des Amyltrimethylammoniumhydroxyds, welches in etwas größerem Umfang auf sein

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3596 (1910).

Verhalten bei dem Zerfall untersucht wurde, wählte ich den ersteren Weg: aus 120 g Chloramylbenzamid wurden 90 g Amylbenzamid gewonnen, dieses wurde mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure 5 Stunden auf 150° erhitzt, Alkali zugesetzt, das gebildete Amylamin mit Wasserdampf abgeblasen, mit Salzsäure eingedampft und ohne weitere Reinigung auf Zusatz von Methylalkohol erschöpfend methyliert. Die Isolierung des Amyltrimethylammoniumjodids  $C_5H_{11}N(CH_3)_3J$  gestaltet sich dank der großen Löslichkeit der Verbindung in Chloroform sehr einfach. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (215°), als er kürzlich von Willstätter und Waser<sup>1)</sup> angegeben worden ist (222°), erwies sich aber bei der Analyse als ganz rein:

0,1947 g gaben 0,1782 AgJ.

	Ber. für $C_5H_{11}NJ$	Gef.
J	49,41	49,46

Im ganzen konnten 103 g reines Jodid gewonnen werden, was einer Ausbeute von nahezu 80 Proz. (berechnet auf das Chloramylbenzamid) entspricht.

Die dem Jodid entsprechende sirupöse Ammoniumbase, die sich auch erst beim Erhitzen über freier Flamme zersetzt, liefert, wenn man das Destillat in gut gekühlter verdünnter Säure auffängt, an säureunlöslichen Produkten einen *Kohlenwasserstoff*, der bei 40° übergeht, gar keine Beimengung von Amylalkohol — weder durch den Siedepunkt noch durch den Geruch — erkennen läßt und zweifellos als das reine, bei 39—40° siedende, bereits bekannte *Propyläthylen*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CH = CH_2$  angesehen werden muß: denn wenn man ihn mit Brom behandelt, so erhält man ein Dibromid, das nach dem Trocknen bei 187—190° destilliert, also den beim 1,2-Dibrompentan  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , gegenüber dem 2,3-Dibrompentan  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  zu erwartenden, um etwa 10° höher liegenden Siedepunkt zeigt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1183 (1910).

0,2520 g gaben 0,4130 AgBr.

Ber. für  $C_5H_{10}Br_2$   
Br 69,56

Gef.  
69,72

Das von der Säure neben Trimethylamin absorbierte Dimethylamylamin  $(CH_3)_2N.C_5H_{11}$  siedet nach dem Freimachen und guten Trocknen bei  $122-123^\circ$  (korr.), übereinstimmend mit der Angabe von Willstätter und Waser (a. a. O.), die es kürzlich aus Pentenyldimethylamin  $CH_2=CH(CH_2)_3N(CH_2)_2$  durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff dargestellt haben, und erweist sich bei der Analyse als ganz rein.

0,1158 g gaben 0,8131  $CO_2$  und 0,1541  $H_2O$ .

Ber. für  $C_7H_{17}N$   
C 73,55  
H 14,88

Gef.  
73,80  
14,78

Die Base, von der aus 100 g Amyltrimethylammoniumjodid 26 g d. h. 60 Proz. der theoretisch möglichen Menge erhalten wurden, ist wie das niedere Homologe in Wasser schwer löslich und mit Ätherdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Das aus Wasser in zugespitzten Prismen krystallisierende *Platinsalz* zeigte den von Willstätter und Waser angegebenen Schmelzp.  $128^\circ$ ; das *Pikrat* löst sich leicht in warmem Alkohol und krystallisiert daraus beim langsamen Erkalten in prachtvollen langen Nadeln, die bei  $100^\circ$  schmelzen.

0,1209 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei  $17^\circ$  und 755 mm Druck.

Ber. für  $C_7H_{17}N.C_6H_5N_3O_7$   
N 16,28

Gef.  
16,41

Vom Dimethylamylamin kann man sehr leicht zum *Monomethylamylamin* mit Hilfe des Bromcyanabbaues gelangen. Setzt man zu der tertiären Base, die man zwecks Mäßigung der sehr energischen Reaktion mit demselben Volumen Äther verdünnt, unter guter Kühlung portionsweise Bromcyan (1 Mol.) zu, so scheidet sich sofort Amyltrimethylammoniumbromid ab, dessen Abscheidung man durch Zusatz von mehr Äther vervollständigt. Die mit verdünnter Salzsäure gewaschene und über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach

dem Verdampfen des Äthers das *n*-Amylmethylcyanamid  $C_5H_{11}N(CH_3)CN$  als angenehm riechendes Öl, welches unter 14 mm konstant bei  $109^\circ$  destilliert. Die Ausbeute beträgt 70 Proz. vom Gewicht des tertiären Amins.

0,1270 g gaben 0,3099  $CO_2$  und 0,1282  $H_2O$ .

	Ber. für $C_7H_{14}N_2$	Gef.
C	66,66	66,55
H	11,1	11,30

Durch 12 stündiges Kochen mit 30 prozentiger alkoholisch-wässriger Schwefelsäure geht das Cyanamid quantitativ in *n*-Amylmethylamin  $C_5H_{11}NHCH_3$  über, welches im vergangenen Jahr im hiesigen Institut von Löffler<sup>1)</sup> mit wenig guter Ausbeute aus Amylamin und Jodmethyl direkt dargestellt worden ist.

0,1603 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei  $18^\circ$  und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{15}N$	Gef.
N	13,85	13,94

Den Siedepunkt der Base fand ich  $2-4^\circ$  niedriger, als ihn Löffler angibt ( $114^\circ$  unter 745 mm statt  $116-118^\circ$ ), und die Dichte etwas höher (0,760 statt 0,738 bei  $15^\circ$ ). Auch das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierende Pikrat schmolz etwas höher, nämlich bei  $121^\circ$  anstatt  $119-120^\circ$ .

*n*-Hexyltrimethylammoniumhydroxyd  $C_6H_{13}N(CH_3)_3OH$ .

Für die Darstellung des Hexyltrimethylammoniumhydroxyds diente auch das Piperidin als Ausgangsmaterial. Es wurde über das  $\epsilon$ -Chloramylbenzamid  $Cl(CH_2)_5NHCOC_6H_5$  (vgl. S. 18) in Amylbenzamid, Amylbromid  $C_5H_{11}Br$  und Amylcyanid  $C_5H_{11}CN$  verwandelt<sup>2)</sup> und das in fast quantitativer Ausbeute gebildete Nitril der normalen Capronsäure in der üblichen Weise mit Natrium und Alkohol reduziert. Die Reduktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Salzsäure eingedampft und das Gemenge von Hexyl-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2035 (1910).

<sup>2)</sup> Vgl. die kurze Mitteilung darüber Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3599 (1910).

aminchlorhydrat und Salmiak durch Ausziehen mit Alkohol getrennt. Das in den Alkohol gehende Salz der Hexylbase ist so rein, daß es ohne weitere Reinigung direkt zur Methylierung verwendet werden kann. Die Ausbeute beträgt 70 Proz., auf das Capronsäurenitril bezogen, während der zum Vergleich durchgeführte Hofmannsche Abbau des Amids der Heptylsäure etwa 65 Proz. an reinem Hexylamin lieferte. Das in Chloroform und in Alkohol leicht lösliche *Hexyltrimethylammoniumjodid*  $C_6H_{13}N(CH_3)_3J$  schmilzt bei  $167^\circ$ .

0,1878 g gaben 0,1627 AgJ.

	Ber. für $C_6H_{12}NJ$	Gef.
J	46,86	46,82

Das Hydroxyd bleibt nach dem Eindunsten seiner wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad als feste Masse zurück und liefert bei der völlig glatt verlaufenden Destillation über freier Flamme ein Destillat, welches auf Zusatz verdünnter Säure zum größten Teil in Lösung geht.

Der nicht in Lösung gehende Teil siedet nach dem Trocknen völlig konstant bei  $62-63^\circ$  (740 mm) und ist der Analyse zufolge recht reines *Hexylen*.

0,1540 g gaben 0,4806  $CO_2$  und 0,2011  $H_2O$ .

	Ber. für $C_6H_{12}$	Gef.
C	85,71	85,11
H	14,29	14,64

Ferner wurde  $d_{20}^{20} = 0,6686$  gefunden.

Daß die Verbindung im Gegensatz zu ihren im folgenden beschriebenen höheren Homologen so gut wie frei von Hexylalkohol ist, geht nicht nur aus dem Siedepunkt hervor, sondern folgt auch daraus, daß wenn man sie bloß mit Natriumsulfat oder Chlorcalcium getrocknet hat, man hinterher auf Zusatz von Natrium kaum eine Wasserstoffentwicklung wahrnimmt. Daß die doppelte Bindung darin die endständige Stellung einnimmt, war durch oxydativen Abbau leider nicht zu beweisen, da aus 30 g Hexyltrimethylammoniumjodid kaum 1,5 g

(20 Proz.) des Kohlenwasserstoffs gefaßt werden konnten und auch die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Siedepunkte der Hexylene mit normaler Kohlenstoffkette keine Anhaltspunkte liefern, weil sie sich auf Gemenge von isomeren Hexylenen beziehen<sup>1)</sup>; die Analogie mit den niederen Homologen macht es indessen in hohem Grade wahrscheinlich, daß auch hier ein 1,2-ungesättigtes Produkt vorliegt, wie denn überhaupt nach den bisherigen Erfahrungen (vgl. S. 16) die Gefahr der nachträglichen Verschiebung einer durch Ammoniumhydroxydzerfall gebildeten endständigen Doppelbindung viel geringer ist, als bei anderen Entstehungsweisen, z. B. bei der Halogenwasserstoffabspaltung aus primären Halogenverbindungen mit Kali. Das neben Hexylen, Methylalkohol und Trimethylamin gebildete *Hexyldimethylamin*  $C_6H_{13}N(CH_3)_2$  siedet nach dem Freimachen aus der sauren Lösung und guten Trocknen bei  $147^\circ$ , riecht fast ebenso durchdringend, wie die Amylbase und ist in Wasser ebenso wenig löslich.

0,2218 g gaben 0,6091  $CO_2$  und 0,2959  $CO_2$ .

0,1378 g „ 12,9 ccm Stickgas bei  $15^\circ$  und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{13}N$	Gef.
C	74,42	74,72
H	14,72	14,82
N	10,85	10,98

Die Ausbeute beträgt 10 g aus 30 g quartärem Ammoniumjodid d. h. 73 Proz. Das *Platindoppelsalz* der Base ist in Wasser in der Wärme leicht löslich und schmilzt bei  $126-127^\circ$ :

0,1007 g gaben 0,0291 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	29,19	28,0

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in ebenso schönen Nadeln wie das Pikrat des Amyldimethylamins. Der Schmelzpunkt liegt bei  $101^\circ$ .

<sup>1)</sup> Vgl. J. Welt, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1494 (1897); Zelinsky und Przewalsky, Journ. Russ. Ges. **40**, 1105; Chem. Zentralbl. 1908, II, 1854.

0,1929 g gaben 26,5 ccm Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.

Ber. für  $C_8H_{19}N \cdot C_8H_5N_3O_7$

Gef.

N

15,64

15,73

*n*-Heptyltrimethylammoniumhydroxyd  $C_7H_{15}N(CH_3)_3OH$ .

Für die Darstellung des Heptyltrimethylammoniumhydroxyds ist es am bequemsten, vom käuflichen reinen Heptylalkohol auszugehen. Das daraus mit Jodwasserstoffsäure dargestellte *n*-Heptyljodid<sup>1)</sup> (Siedep. 93—95° unter 20 mm Druck) erwärmt sich, wenn man es in alkoholischer Lösung mit etwas mehr wie 1 Mol. Trimethylamin zusammenbringt, und die Mischung beginnt nach kurzer Zeit zu erstarren. Zur Vervollständigung der Umsetzung erwärmt man im zugeschmolzenen Rohr noch mehrere Stunden im Wasserbade und reinigt das in Alkohol leicht lösliche *Heptyltrimethylammoniumjodid* durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Äther. Man erhält es so in der fast berechneten Menge in Form weißer, sich etwas fettig anführender Blättchen, die bei 143° erweichen und bei 145° geschmolzen sind.

0,1719 g gaben 0,1425 AgJ.

Ber. für  $C_{10}H_{24}NJ$

Gef.

J

44,56

44,8

Setzt man das Jodid mit Silberoxyd um, so erhält man das quartäre Ammoniumhydroxyd nach dem Eindunsten der wäßrigen Lösung ganz ähnlich wie in der Hexylreihe als feste undeutlich krystallinische Masse, die beim weiteren Erhitzen erst schmilzt und sich dann ganz ohne Rückstand verflüchtigt.

Das stark basisch riechende Destillat geht auf Zusatz von Säure zum größten Teil in Lösung; das in geringer Menge ungelöst bleibende kohlenwasserstoffartig riechende Öl (etwa 2 g aus 34 g Heptyltrimethylammoniumjodid) siedet nach dem Trocknen über Natriumsulfat etwa zur Hälfte bei 100—105°, also sehr nahe dem Siedepunkt des Heptylens  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH=CH_2$ , dann steigt aber die Temperatur allmählich bis gegen 120° und so-

<sup>1)</sup> Cross, diese Annalen 189, 4 (1877).



wohl aus den Analysen (die zwischen  $C_7H_{14}$  und  $C_7H_{16}O$  liegende Werte ergaben), als auch aus der mit Natrium erfolgenden Wasserstoffentwicklung kann auf die Gegenwart von Heptylalkohol geschlossen werden. Das mit Säuren in Lösung gehende basische Zerfallsprodukt — das *Heptyldimethylamin*  $C_7H_{15}N(CH_3)_2$  — siedet völlig konstant bei  $172^\circ$ , riecht gleichfalls sehr intensiv, ist in Wasser wenig löslich und verändert sich an der Luft nicht merklich. Es entsteht in einer 75 Proz. entsprechenden Menge (etwas über 12 g aus 34 g Jodid).

0,1800 g gaben 0,4993  $CO_2$  und 0,2423  $H_2O$ .

0,1623 g „ 14,1 ccm Stickgas bei  $20^\circ$  und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{21}N$	Gef.
C	75,52	75,65
H	14,7	14,96
N	9,78	9,86

Das *Platinsalz* der Base fällt fest aus, schmilzt beim Erwärmen mit Wasser, geht dann in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in verfilzten rotgelben Nadeln vom Schmelzp.  $139^\circ$  ab.

0,1598 g gaben 0,0454 Pt.

	Ber. für $C_{18}H_{44}N_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	28,01	28,36

Das *Pikrat* ist in Alkohol spielend leicht löslich und setzt sich aus der konzentrierten alkoholischen Lösung nach Zusatz von viel Äther nur ganz allmählich in derben, unregelmäßig ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp.  $83^\circ$  ab.

0,1198 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei  $16^\circ$  und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{21}N \cdot C_6H_5N_3O_7$	Gef.
N	15,05	15,07

Versucht man das Dimethylheptylamin direkt aus Dimethylamin und Heptyljodid zu gewinnen, so ist die Ausbeute wegen der gleichzeitigen reichlichen Bildung des quartären Jodids  $(C_7H_{15})_2N(CH_3)_2J$  eine wenig befriedigende, so daß für die Ausnutzung des Jodids der Weg über das trimethylierte Ammoniumhydroxyd viel rationeller ist.

Um zum *Heptylmonomethylamin*  $C_7H_{15}NHCH_3$  zu gelangen, dessen direkte Bildung aus Heptyljodid und Methylamin noch weniger glatt ist, setzt man zu einer Lösung der Dimethylbase in etwas Äther Bromcyan (1 Mol.) zu. läßt die sich schwach erwärmende Flüssigkeit kurze Zeit stehen, filtriert nach Zusatz von mehr Äther von dem in geringer Menge abgeschiedenen Heptyltrimethylammoniumbromid  $C_7H_{15}N(CH_3)_3Br$  ab und unterwirft das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende *Heptylmethylcyanamid*  $C_7H_{15}N(CH_3)CN$  der Destillation im Vakuum. Es geht in einer Ausbeute von 75 Proz. unter 15 mm völlig konstant bei  $142^\circ$  als farblose, etwas zähe Flüssigkeit von ziemlich intensivem nicht unangenehmem Geruch über.

0,1959 g gaben 0,5025  $CO_2$  und 0,2129  $H_2O$ .

	Ber. für $C_7H_{15}N_2$	Gef.
C	70,13	69,96
H	11,70	12,07

Durch vier- bis fünfstündiges Kochen mit der fünffachen Menge 33 prozentiger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol wird die Cyangruppe vollständig verseift. Das mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Wasser wenig lösliche sekundäre Amin  $C_7H_{15}NHCH_3$  siedet bei  $168^\circ$  und riecht ganz ähnlich der Dimethylverbindung.

0,1320 g gaben 12,8 cem Stickgas bei  $18^\circ$  und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{19}N$	Gef.
N	10,86	11,05

Das *Pikrat* ist in Alkohol spielend leicht löslich und kann aus Alkohol-Äther in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp.  $97^\circ$  erhalten werden. Das *Platinsalz* löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem mäßig und krystallisiert in orange Blättchen vom Schmelzp.  $168^\circ$ .

0,1175 g gaben 0,0345 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	29,2	29,36

Der *Harnstoff*  $C_7H_{15}N(CH_3)CONH_2$  ist nicht leicht löslich in kaltem Äther, unlöslich in Ligroin und wird

aus Äther-Ligroin in prachtvollen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp.  $100^{\circ}$  erhalten.

0,1140 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei  $21^{\circ}$  und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{20}ON_2$	Gef.
<b>N</b>	16,28	16,54

*n*-Octyltrimethylammoniumhydroxyd,  $C_8H_{17}N(CH_3)_3OH$ .

Das Octyltrimethylammoniumjodid  $C_8H_{17}N(CH_3)_3J$  ist vor einer Reihe von Jahren von Mugdan<sup>1)</sup> aus Octyljodid durch Kondensation mit Phtalimidkalium, Abspaltung der Phtalsäure und erschöpfende Methylierung des Octylamins dargestellt worden. Viel einfacher gewinnt man es, ähnlich der Heptylverbindung, durch mehrstündiges Erwärmen von Octyljodid mit Trimethylamin: das in Alkohol sehr leicht lösliche Produkt wird durch einmaliges Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Äther analysenrein erhalten (Schmelzp.  $138^{\circ}$  bei langsamem Erhitzen, gegenüber  $139$ — $141^{\circ}$  von Mugdan).

0,1947 g gaben 0,1536 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{26}NJ$	Gef.
<b>J</b>	42,5	42,6

Das Hydroxyd  $C_8H_{17}N(CH_3)_3OH$ , welches auch fest beim Eindampfen der wäßrigen Lösung zurückbleibt, liefert bei der Destillation als säureunlösliches Produkt in etwa derselben Ausbeute wie die Heptylbase ein Öl, von dem nur ein geringer Teil beim Siedepunkt des Octylens ( $122$ — $125^{\circ}$ ) übergeht, während der Rest erst innerhalb weiterer  $25^{\circ}$  folgt. Selbst die niedrigst siedenden Teile zeigen hier schon eine Beimengung des Alkohols bei der Analyse an:

0,1808 g gaben 0,5556  $CO_2$  und 0,2323  $H_2O$ .

	Ber. für $C_8H_{18}$	$C_8H_{18}O$	Gef.
<b>C</b>	85,7	73,84	83,8
<b>H</b>	14,3	13,84	14,24

Das in einer Ausbeute von 75 Proz. sich bildende Dimethyloctylamin  $C_8H_{17}N(CH_3)_2$  siedet, gut getrocknet,

<sup>1)</sup> Diese Annalen 298, 145 (1897).

konstant bei 194°, riecht ähnlich wie die analoge Heptylverbindung und ist in Wasser sehr schwer löslich.

0,1780 g gaben 0,4985 CO<sub>2</sub> und 0,2395 H<sub>2</sub>O.

0,1634 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N	Gef.
C	76,43	76,38
H	14,65	14,9
N	8,92	8,93

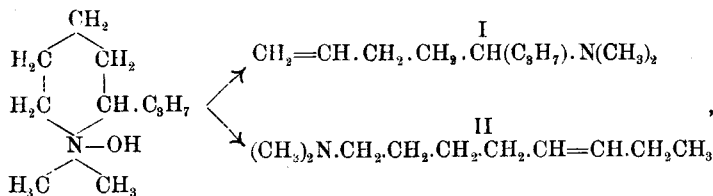
Das *Platinsalz* scheidet sich bei langsamem Erkalten der heißen wäßrigen Lösung in sehr schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 120° ab.

0,1392 g gaben 0,0375 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	26,93	26,90

Das *Pikrat* ist in Alkohol spielend leicht löslich und bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols und Waschen mit Äther als sehr niedrig (62—65°) schmelzende gelbe Masse zurück.

Das Dimethyloctylamin hat bereits Mugdan (a. a. O.) erhalten, aber nicht rein, sondern gemengt mit einer zweiten isomeren Base, als er an das bei der Hofmannschen Aufspaltung des Coniins entstehende ungesättigte sogenannte „Dimethylconiin“ C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Jodwasserstoff addierte und das Jod durch Wasserstoff ersetzte. Da das „Dimethylconiin“ nach seinen Untersuchungen neben geringen Mengen N-Methylconiin höchstwahrscheinlich die zwei Basen I und II enthält



so muß das Reduktionsprodukt ein Gemenge von n-Octyldimethylamin (aus II) und Butylpropylcarbindimethylamin C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aus I) darstellen, von denen das

letztere aller Wahrscheinlichkeit nach<sup>1)</sup> in Form des zugehörigen quartären Hydroxyds unter sehr reichlicher Kohlenwasserstoffbildung zerfallen wird. Durch eine sich nach dieser Richtung erstreckende Untersuchung des „Dihydropdimethylconiins“ (das man heute wohl zweckmäßiger nach der Platin-Wasserstoffmethode darstellen wird), wird es daher wahrscheinlich gelingen, annähernd den Umfang zu bestimmen, in welchem der Coniinring nach der einen und nach der anderen Seite bei der erschöpfenden Methylierung geöffnet wird.

*Cetyltrimethylammoniumhydroxyd*,  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3OH$ .

Die Darstellung des cetylhaltigen Ammoniumhydroxyds und die Isolierung der bei seinem Zerfall sich bildenden Produkte war mit viel größeren Schwierigkeiten wie die Untersuchung der niederen Homologen verknüpft.

Cetyljodid und Trimethylamin vereinigen sich beim Erwärmen im Rohr ziemlich schnell zu der festen, aus verfilzten Nadeln bestehenden quartären Ammoniumverbindung  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3J$ , die sich in Alkohol warm leicht, kalt schwer löst und in reinem Zustand bei  $222^{\circ}$  schmilzt.

0,1899 g gaben 0,1080 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{33}NJ$	Gef.
J	30,9	30,8

Die Bestimmung des Jods läßt sich hier zwar nach der gewöhnlichen Fällungsmethode durchführen, das Jodsilber scheidet sich aber in so fein verteiltem Zustande ab, daß es erst durch etwa zehnmaliges Abdampfen der ursprünglich sehr trüben Flüssigkeit in eine gut filtrierbare Form übergeführt werden kann. Viel störender macht sich der Einfluß der hochmolekularen organischen Substanz auf die Beschaffenheit des Halogensilbers bemerkbar, wenn man in etwas größerer Menge Cetyltrimethylammoniumjodid mit Silberoxyd umzusetzen ver-

<sup>1)</sup> Vgl. das auf S. 9 Gesagte.

sucht: das Silberjodid scheidet sich, einerlei ob in der Wärme oder in der Kälte, ob in großer oder in geringer Konzentration gearbeitet wird, direkt nur zum Teil und dazu noch in ganz feinverteilter Form ab, zum großen Teil bleibt es kolloidal in der Flüssigkeit gelöst, die eine tief braune Farbe annimmt. Um eine reine Lösung des Cetyltrimethylammoniumhydroxyds herauszuarbeiten, war infolgedessen wochenlange Arbeit notwendig: nachdem durch etwa zehntägiges Stehen sich am Boden des Gefäßes eine kompakte Schicht des feinen Jodsilberschlammes abgesetzt hatte, wurde die trübe Flüssigkeit vorsichtig abgehebert, der Niederschlag mit Wasser verrührt, nach mehrtägigem Stehen die Flüssigkeit wieder entfernt und das Ausziehen noch einmal in derselben Weise wiederholt. Wurde dann die gesamte sehr trübe Flüssigkeit mehrere Tage unter Erneuerung des verdampfenden Wassers auf 80° erwärmt, ziemlich konzentriert und wieder ein paar Tage stehen gelassen, so verdichtete sich die Jodsilberemulsion so weit, daß durch schnelles Zentrifugieren (3000 Umdrehungen in der Minute) schließlich eine fast völlig klare, nur ganz hellgelb gefärbte Flüssigkeit erzeugt werden konnte. Wenn man dann wieder vorsichtig abhebert, den Bodensatz noch zweimal mit Wasser verrührt und zentrifugiert und schließlich alles eindampft, so findet so gut wie keine Trübung mehr statt und die Flüssigkeit enthält nur noch so wenig Silber in Lösung, daß es bei der Destillation des Ammoniumhydroxyds nicht stört. Leider sind aber kleine Verluste bei dieser langwierigen Entfernung des Silberjodids nicht zu vermeiden.

Das Cetyltrimethylammoniumhydroxyd bleibt nach dem Verdampfen des Wassers als feste Masse zurück, die beim Erhitzen *ohne zu schmelzen* ein flüssiges Destillat liefert, nur ganz wenig Silber und Silberjodid zurücklassend. Setzt man Wasser und Salzsäure zu dem farblosen stark basisch riechenden Destillat, so erhält man eine Flüssigkeit, die von einer schleimigen Emulsion er-

füllt ist. Diese ist nicht filtrierbar — die Poren des Filters werden sehr bald verstopft —, ballt sich nicht zusammen und wird auch durch Äther nur schwer aufgenommen: die saure Flüssigkeit verschluckt eine Menge Äther und wird dabei homogen, indem nur eine geringe Opalescenz auftritt; nach mehrtägigem Stehen trennt sie sich zwar in zwei Schichten, doch ist die ätherische unverhältnismäßig gering, und selbst nach weiterem mehrmaligem Ausäthern enthält die saure Flüssigkeit noch eine überaus große Menge Äther samt dem in Äther löslichen Produkt des Hydroxydzerfalls. Wenn man nämlich durch Alkali das basische Spaltungsprodukt, das *Cetyldimethylamin*,  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2$ , in Freiheit setzt, trocknet und fraktioniert, so geht es in ziemlich weiten Grenzen (193—205° unter 18 mm) über und enthält der Analyse zufolge eine kleine Beimengung von stickstofffreien Produkten. Die Ausbeute beträgt fast 15 g aus 33 g Cetyltrimethylammoniumjodid, d. h. 71 Proz.; ich glaube, daß man diese Zahl mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verluste bei der Darstellung ohne Bedenken etwas erhöhen und die wirkliche Ausbeute auf etwa 75 Proz. festsetzen kann.

Zum ganz reinen *Cetyldimethylamin* kann man über das Pikrat hinweg gelangen, dessen Isolierung in größerer Menge leider aber auch nicht sehr bequem ist, da es sich in alkoholhaltigem Äther leicht löst und nur sehr langsam abscheidet. Man versetzt eine Lösung der Base in viel Äther mit einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung von überschüssiger Pikrinsäure, saugt nach mehrtägigem Stehen den sich langsam abscheidenden Niederschlag ab, konzentriert das Filtrat auf ein kleines Volumen, setzt wieder ohne Rücksicht auf die abgeschiedene Pikrinsäure viel absoluten Äther zu, läßt nochmals ein paar Tage stehen, filtriert und wiederholt noch einmal die ganze Operation. Das Pikrat wird zunächst durch Waschen mit viel reinem Äther von der meisten Pikrinsäure befreit und durch Lösen

in ganz wenig Alkohol und Zusatz von viel Äther umkrystallisiert. Es scheidet sich — wiederum erst nach einigem Stehen — in langen Nadeln ab, die bei 69° scharf schmelzen und in Wasser schwer löslich sind.

0,1690 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{39}N \cdot C_6H_5N_3O_7$		Gef.
N	11,3	11,5

Aus dem Pikrat kann das Cetyldimethylamin selbst in reiner Form gewonnen werden. Es siedet unter 17 mm bei 203—205°, ist vollkommen farblos, erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht und besitzt einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch.

0,1550 g gaben 0,4587 CO<sub>2</sub> und 0,2065 H<sub>2</sub>O.

0,1796 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{39}N$		Gef.
C	80,30	80,71
H	14,5	14,8
N	5,20	5,25

Das Platinsalz fällt in hellgelben Flocken aus, ist auch in heißem Wasser kaum löslich und schmilzt bei 83°.

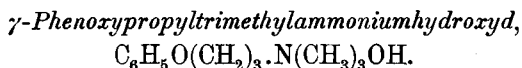
Wenn man den auf S. 31 erwähnten ätherischen Auszug aus der salzsauren Lösung trocknet und den Äther abdestilliert, so hinterbleibt ein halbfester Körper, der im Vakuum (18 mm) erst bei 170° zu sieden beginnt, während der Siedepunkt des Cetens unter diesem Druck bei etwa 160° liegen sollte; bei 190° destilliert etwa der dritte Teil des Kolbeninhalts und das Destillat wird schon bei Zimmertemperatur nach einigem Stehen partiell fest; von 190° bis etwas über 200° geht der Rest über, der sofort vollständig in einer farblosen Masse erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 50° des *Cetylalkohols*  $C_{16}H_{33}OH$  zeigt; denselben Schmelzpunkt zeigt auch der fest werdende Teil der niederen Fraktion.

0,1128 g gaben 0,3262 CO<sub>2</sub> und 0,1461 H<sub>2</sub>O.

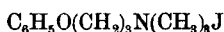
Ber. für $C_{16}H_{34}O$		Gef.
C	79,34	78,91
H	14,05	14,3



Es unterliegt also keinem Zweifel, daß aus dem Cetyltrimethylammoniumhydroxyd an Stelle von Ceten vorwiegend Cetylalkohol gebildet wird.



Das  $\gamma$ -Phenoxypropyltrimethylammoniumjodid



wird zweckmäßig nicht durch erschöpfende Methylierung des Phenoxypropylamins  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , sondern aus dem viel leichter zugänglichen  $\gamma$ -Phenoxypropyljodid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{J}$  gewonnen. Dieses setzt sich mit alkoholischem Trimethylamin im Rohr sehr leicht und vollständig um, und die Reinigung des resultierenden quartären Jodids ist dank seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol sehr einfach. Es stellt prachtvoll glänzende Blättchen dar und schmilzt bei  $174^\circ$ .

0,1966 g gaben 0,1445 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONJ}$	Gef.
J	39,55	39,71

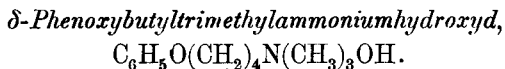
Das zugehörige Hydroxyd liefert bei der Destillation ein Öl, das auf Zusatz von Salzsäure nur zum geringen Teil in Lösung geht. Der unlösliche Teil, dessen Menge nahezu 90 Proz. des Hydroxyds entspricht, zeigt den charakteristischen angenehmen Geruch des *Allylphenyläthers*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  und den richtigen Siedepunkt  $192^\circ$ .

0,1666 g gaben 0,4905  $\text{CO}_2$  und 0,1124  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	Gef.
C	80,6	80,3
H	7,46	7,5

Der in Salzsäure lösliche Teil riecht auf Zusatz von Alkali sehr intensiv nach Trimethylamin, scheidet aber nur ganz wenig eines flüssigen basischen Körpers ab. Um diesen als *Phenoxypropyldimethylamin*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  zu identifizieren, wurde die Base in Äther aufgenommen, zur Vertreibung anhaftenden Tri-

methylamins der Äther abdestilliert und nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation mit Pikrinsäure das bereits von Knorr und Roth<sup>1)</sup> dargestellte Pikrat vom Schmelzp. 118° gefällt.



Im Gegensatz zu den Verbindungen der Phenoxypropylreihe ist in der Phenoxybutylreihe das Phenoxybutylamin  $C_6H_5O(CH_2)_4NH_2$  leichter als das Phenoxybutyljodid  $C_6H_5O(CH_2)_4J$  zugänglich<sup>2)</sup> und daher eigentlich als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Phenoxybutyltrimethylammoniumjodids  $C_6H_5O(CH_2)_4N(CH_3)_3J$  vorzuziehen. Ich ging indessen vom Phenoxybutyljodid aus, da es mir noch von früheren Versuchen her in einer kleinen Quantität zur Verfügung stand. Es setzt sich mit Trimethylamin ebenso leicht wie die Propylverbindung um und liefert ein in Alkohol ebenso schwer lösliches Jodid, dessen Schmelzpunkt bei 169° liegt.

0,1902 g gaben 0,1342 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{22}ONJ$	Gef.
J	37,91	38,13

Bei der Destillation des mit Silberoxyd daraus dargestellten Hydroxyds erhält man ein Öl, das in viel größerer Menge wie das in der Propylreihe erhaltene von verdünnter Säure gelöst wird. Der unlösliche Teil, dessen Menge 43 Proz. des Ammoniumhydroxyds entspricht, siedet unter Hinterlassung eines nur minimalen Rückstandes bei 208—210° und riecht angenehm, aber nicht ganz so intensiv wie der Allylphenyläther.

0,1469 g gaben 0,4363 CO<sub>2</sub> und 0,1111 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.
C	81,08	81,0
H	8,11	8,4

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1420 (1906).

<sup>2)</sup> Vgl. Braun und Beschke, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 4357 (1906).

Daß darin die Butenylverbindung  $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH=CH_2$  vorliegt, die ich bereits vor zwei Jahren in geringer Menge gemengt mit dem Butylphenyläther  $C_6H_5O(CH_2)_3CH_3$  bei der Einwirkung von Natrium auf  $\delta$ -Phenoxybutyljodid erhalten habe<sup>1)</sup>, das scheint mir kaum zweifelhaft zu sein; durch eine im Gang befindliche Untersuchung, durch welche festgestellt werden soll, wie weit sich Phenoxybutylamin zur Darstellung von 1,3-Dibrombutan  $BrCH_2.CH_2.CHBr.CH_3$  und von 1,3,4-Tribrombutan  $Br.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$  — [aus  $C_6H_5O(CH_2)_2CH=CH_2$  und Bromwasserstoffsäure bzw. Brom und Bromwasserstoffsäure] — eignet, hoffe ich diese Frage bald sicher beantworten zu können.

Das neben Butenylphenyläther entstehende *Phenoxybutyldimethylamin*  $C_6H_5O(CH_2)_4N(CH_3)_2$  bildet sich in einer 55 Proz. entsprechenden Menge und siedet unter 13 mm konstant bei 139—140°.

0,2095 g gaben 0,5700  $CO_2$  und 0,1910  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{12}H_{21}ON$	Gef.
C	74,81	74,20
H	9,85	10,1

Es stellt eine wasserhelle, schwach basisch riechende Flüssigkeit dar und liefert ein öliges Platinsalz und ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, daraus in glänzenden, zu Rosetten gruppierten Nadeln krystallisierendes *Pikrat* vom Schmelzp. 108°.

*$\epsilon$ -Phenoxyamyltrimethylammoniumhydroxyd,*  
 $C_6H_5O(CH_2)_5N(CH_3)_3OH$ .

Wie in der Propylreihe, so ist auch in der Amylreihe das relativ leicht zugängliche<sup>2)</sup> Phenoxyamyljodid  $C_6H_5O(CH_2)_5J$  das gegebene Ausgangsmaterial für die Synthese der in der Überschrift genannten Base. Der geiodete Äther vereinigt sich mit Trimethylamin schnell und recht quantitativ zum *Phenoxyamyltrimethylammonium-*

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4541 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 956 (1905).

jodid  $C_6H_5O(CH_2)_5N(CH_3)_3J$ , das in heißem Alkohol schwer, in kaltem fast ganz unlöslich ist, sich auch in kaltem Wasser nur wenig löst und bei  $185^\circ$  schmilzt.

0,1546 g gaben 0,1039 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{24}ONJ$	Gef.
J	36,40	36,92

Das zugehörige Hydroxyd bleibt beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung als Öl zurück und liefert beim Destillieren einerseits den vor 2 Jahren<sup>1)</sup> von mir aus Phenoxyamyljodid und Natrium als Nebenprodukt erhaltenen Pentenylphenyläther  $C_6H_5O(CH_2)_3CH=CH_2$ , andererseits das *Phenoxyamyltrimethylamin*  $C_6H_5O(CH_2)_5N(CH_3)_3$ . Dieses bildet sich in einer Menge von 60 Proz. — 3,6 g aus 10 g  $C_6H_5O(CH_2)_5N(CH_3)_3J$  — stellt ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl von schwach basischem Geruch dar und siedet unter 11 mm Druck völlig konstant bei  $149^\circ$ .

0,1696 g gaben 0,4671  $CO_2$  und 0,1557  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{13}H_{21}ON$	Gef.
C	75,36	75,12
H	10,14	10,20

Das *Pikrat* ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei  $99^\circ$ .

0,1392 g gaben 15,45 ccm Stickgas bei  $16^\circ$  und 746 mm Druck.

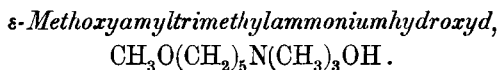
	Ber. für $C_{18}H_{31}ON \cdot C_6H_5N_3O_7$	Gef.
N	12,85	12,70

Daß vom Phenoxyamyltrimethylammoniumhydroxyd bloß etwas mehr wie der dritte Teil zur Bildung von Phenylpentenyläther Verwendung findet, ist insofern vom praktischen Standpunkt aus unvorteilhaft, als dieser ungesättigte Äther das Ausgangsmaterial für zwei Arten von Halogenderivaten des n-Pentans abgibt bzw. zweifellos abgeben wird: für die 1,4-Dihalogenpentanverbindungen (z.B.  $J(CH_2)_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$ ), die aus ihm, wie ich gezeigt habe<sup>2)</sup>, mit Hilfe von Halogenwasserstoffsäuren entstehen und auf anderen Wegen ungemein schwer zugänglich sind,

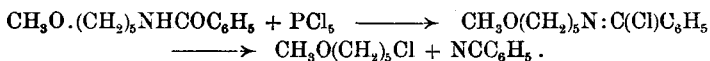
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4541 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4547 (1909).

und für das 1,4,5-Tribrompentan  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}^1$ ), dessen Bildung durch sukzessives Behandeln des Körpers mit Brom und dann mit Bromwasserstoffsäure mit Sicherheit genau so wie die analoge Bildung des 1,3,4-Tribrombutans (vgl. S. 35) zu erwarten ist; bis zum gewissen Grade wird aber die relativ geringe Ausbeute am ungesättigten Äther dadurch wieder gut gemacht, daß das Phenoxyamyltrimethylamin sich schnell wieder mit Jodmethyl in die Ausgangsverbindung zurückverwandeln läßt.



Für die Darstellung des methoxylierten Amyltrimethylammoniumhydroxyds schienen frühere Beobachtungen von mir eine günstige Aussicht zu eröffnen; zwar lassen Dichlor-, Dibrom- und Dijodpentan keinen einigermaßen ergiebigen Ersatz von nur *einem* Halogen durch  $\text{OCH}_3$  zu, aber ich hatte gefunden<sup>2</sup>), daß genau so wie Phenoxyamylbenzamid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  beim Destillieren mit Chlorphosphor glatt in Benzonitril und Phenoxyamylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  zerfällt, auch das methoxylierte und äthoxylierte Amid,  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ , mit  $\text{PCl}_5$  sich glatt und ohne Zeichen einer sekundären Reaktion destillieren lassen, so daß eine ergiebige Darstellung von  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  als im Bereich der Möglichkeit liegend betrachtet wurde. Eine genauere Untersuchung bestätigte diese Voraussetzung nur in geringem Umfang; es zeigte sich nämlich, daß bei der Destillation mit Phosphor-pentachlorid außer der typischen Imidchloridspaltung:

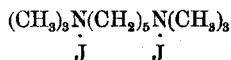


auch noch ein partieller Ersatz der Alkoxygruppen gegen

<sup>1</sup>) Das niedere Homologe des kürzlich (Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1039 [1911]) von mir aus  $\alpha$ -Pipicolin dargestellten 1,4,5-Tribromhexans  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ .

<sup>2</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1429 (1909).

Chlor stattfindet, so daß beispielsweise bei Verwendung des methoxylierten Amids das Destillat außer Benzonitril und  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$  auch noch Dichlorpentan  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  enthält. Kocht man dieses Gemenge mit überschüssigem Jodnatrium in alkoholischer Lösung und fraktioniert das durch Zusatz von Wasser abgeschiedene braune Öl, so destilliert es, indem unter 17 mm die Destillation bei  $80^\circ$  beginnt, in sehr weiten Grenzen und zum Schluß steigt die Temperatur weit über den für Jodamylmethylether  $\text{J}(\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$  vorauszusehenden Siedepunkt (etwa  $70^\circ$ ) und nähert sich der Siedetemperatur des 1,5-Dijodpentans ( $155^\circ$ ). Das Methoxyamyltrimethylammoniumjodid  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  läßt sich nun zwar mit Hilfe dieses Gemenges bereiten, aber nur mit viel Mühe und in äußerst geringer Ausbeute. Man erwärmt das gesamte Öl mit etwas überschüssigem Trimethylamin mehrere Stunden auf  $100^\circ$ , löst zur Entfernung des Benzonnitrils den halbfesten Rohrinhalt in Alkohol und fällt die quaternären Ammoniumjodide mit Äther. Wird die Fällung mit nicht zu wenig Alkohol aufgeköcht, abgekühlt und filtriert, so bleibt ein großer Teil des aus Dijodpentan gebildeten diquartären Jodids



zurück; die Verbindung, die sich mit der aus reinem Dijodpentan und Trimethylamin dargestellten identisch erwies, ist in Alkohol sehr schwer löslich, färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr oberhalb von  $200^\circ$  braun und schmilzt unter Aufschäumen je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen  $268^\circ$  und  $273^\circ$ .

0,1594 g gaben 0,1691 AgJ.

Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{J}_2$

Gef.

J

57,45

57,38

Das Filtrat vom Hexamethylpentamethyldiammoniumjodid wird eingedampft und durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol und Äther das methoxylierte

Jodid  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  daraus gewonnen. Es ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei  $123\text{--}124^\circ$ .

0,1902 g gaben 0,1565 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ONJ}$	Gef.
J	44,25	44,47

Die Ausbeute ist sehr gering; aus 30 g Methoxyamylbenzamid gewinnt man nicht ganz 2,5 g an dem ganz reinen Produkt, während ein großer Teil natürlich mit diquartärem Jodid gemengt bleibt. Trotz dieser sehr geringen Ausbeute ließ sich doch sehr wahrscheinlich machen, daß die Spaltung des Methoxyamyltrimethylammoniumhydroxyds in ungefähr demselben Betrage wie die des Phenoxykörpers das gemischte tertiäre Amin liefert; aus 4 g des Jodids ließ sich nämlich neben einigen Tropfen eines leicht flüchtigen angenehm ätherartig riechenden Körpers [wahrscheinlich  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ] etwas über 1 g einer Base gewinnen, die zweifellos als Methoxyamyltrimethylamin  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$  anzusprechen ist, die jedoch durch einen unglücklichen Zufall verloren ging. In Anbetracht der ungemein zeitraubenden Bereitungsmethode glaubte ich auf eine Wiederholung einstweilen verzichten zu können, zumal der Körper als solcher kein weiteres Interesse bietet.

Das Oxyamyltrimethylammoniumhydroxyd  $\text{OH}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , dessen Untersuchung in Anschluß an das Phenyl- und Methylderivat von besonderem Interesse gewesen wäre, ist leider zunächst noch nicht zugänglich, nachdem sich gezeigt hat<sup>1)</sup>, daß das asym. Dimethylpentamethylendiamin  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wider alle Erwartung von der salpetrigen Säure gar nicht angegriffen wird, und daß sich der einseitige Ersatz des Broms oder Jods im 1,5-Dibrompentan oder 1,5-Dijodpentan durch Hydroxyl nicht durchführen läßt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2864 (1910).

*ε-Benzamidoamyltrimethylammoniumhydroxyd,*  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}.$

Das Benzamidoamyltrimethylammoniumjodid, seine Umwandlung in das Hydroxyd und dessen Verhalten bei der Destillation ist von mir bereits beschrieben worden.<sup>1)</sup> Ich möchte daher hier nur hervorheben, daß es das einzige Hydroxyd unter allen in dieser Abhandlung beschriebenen ist, dessen Zersetzung unbedingt im Vakuum vorgenommen werden muß; die Menge des aus ihm entstehenden Amenylbenzamids  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ , welche, wie seinerzeit angegeben wurde, 40 Proz. vom angewandten Ammoniumhydroxyd beträgt, konnte bei allen Versuchen bestätigt werden; für die Ausbeute an dem Benzamidoamyldimethylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH.COC}_6\text{H}_5$  wurde seinerzeit 50 Proz. angegeben; diese Angabe bezieht sich auf das analysenreine, einheitlich siedende Produkt; addiert man hierzu die kleine Menge des Vorlaufs und den geringen Rückstand, die einer unbedeutenden Zersetzung ihre Entstehung verdanken, so kommt man — insbesondere wenn man den Zerfall an einer nicht allzugroßen Menge des Ammoniumhydroxyds untersucht, auf eine Ausbeute von beinahe 60 Proz. Gerade diese relativ große Menge der gemischten tertiären Base, die zur Zeit, als ich den Versuch zuerst ausführte, im Gegensatz stand zum Zerfall des Isoamyltrimethylammoniumhydroxyds (vgl. S. 11), war es, die mich veranlaßt hat, der Frage der Spaltung von quartären Ammoniumhydroxyden etwas näher zu treten.

*ε-Amidoamyltrimethylammoniumhydroxyd,*  
 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}.$

Vom Benzamidoamyltrimethylammoniumjodid aus kann man zu der in der Überschrift genannten Base gelangen, wenn auch der Weg etwas mühsam ist. Er führt zuerst zu dem durch Einwirkung von frisch gefälltem Chlorsilber

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2867 (1910).



zu erhaltenden Benzamidoamyltrimethylammoniumchlorid  $C_6H_5CONH(CH_2)_5N(CH_3)_3Cl$ , welches, wie früher bereits angegeben worden ist, einen dicken nicht erstarrenden Sirup darstellt. Der Abspaltung des Benzoesäurerestes setzt dieses Chlorid einen unerwartet großen Widerstand entgegen; es zeigte sich, daß selbst beim 6 stündigen Erwärmen mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  die Verseifung noch unvollständig ist und erst durch weiteres 6 stündiges Erwärmen auf  $160^\circ$  zu Ende geführt wird. Das nach dem Ausäthern der Benzoesäure und Eindampfen zurückbleibende *Chlorhydrat des Amidoamyltrimethylammoniumchlorids*  $HCl \cdot NH_2(CH_2)_5N(CH_3)_3Cl$  stellt zunächst einen Sirup dar, der beim Stehen im Exsiccator langsam zu einer fast weißen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung, die äußerst hygroskopisch ist ist in Alkohol in der Kälte nicht leicht löslich und kann durch Verrühren mit wenig Alkohol und scharfes Absaugen leicht analysenrein erhalten werden. Die Ausbeute aus je 100 g Benzamidoamyltrimethylammoniumjodid beträgt 45 g an Stelle der theoretisch möglichen 57 g, d. h. nahezu 80 Proz.

0,2717 g gaben 0,3563 AgCl.

	Ber. für $C_6H_{12}N_2Cl_2$	Gef.
Cl	32,7	32,45

Das Platinsalz scheidet sich in konz. Lösung beim Reiben sofort, in verdünnter erst nach einigem Stehen in schönen roten Kryställchen ab und schmilzt bei  $218^\circ$ .

0,1048 g gaben 0,0370 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	35,2	35,3

Wenn man das Chlorhydrat in der gewöhnlichen Weise mit frisch gefälltem Silberoxyd umsetzt und filtriert, dann enthält das Filtrat viel Silberoxyd gelöst, welches beim Eindampfen nur zum geringen Teil ausfällt und die glatte Destillation des gebildeten Amidoamyltrimethylammoniumhydroxyds  $NH_2(CH_2)_5N(CH_3)_3OH$  unmöglich macht; das kommt natürlich daher, weil die

primäre Amidogruppe der Ammoniumbase Silberoxyd gleich dem Methylamin und anderen organischen Basen komplex zu binden vermag. Durch Schwefelwasserstoff läßt sich das Silber zwar ausfällen, es wird aber offenbar gleichzeitig an den quartären Stickstoff Sulfhydryl angegliedert, denn beim Destillieren erhält man massenhaft widerlich riechende Schwefelverbindungen, während ein Teil gänzlich verharzt. Erst dadurch, daß in dem Chlorid das Chlor durch Silbersulfat und dann die Schwefelsäure durch Barytwasser entfernt wurde — ein Weg der fast zur gleichen Zeit von E. Fischer und Zemplén<sup>1)</sup> in einem analogen Fall eingeschlagen worden ist — hat sich die Herstellung einer reinen wäßrigen Lösung des Amidoamyltrimethylammoniumhydroxyds erreichen lassen.

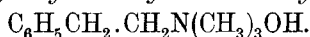
40 g des Chlorids wurden zu diesem Zweck in Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 70 g Silbersulfat (Überschuß von etwa 20 Proz.) in 9 Litern Wasser versetzt. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde auf 1 Liter eingeeengt, das in Lösung befindliche Silber quantitativ mit Salzsäure ausgefällt, filtriert und endlich die Schwefelsäure quantitativ mit einer Lösung von reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd (wozu etwa 70 g notwendig waren) entfernt. Die nach dem Abzentrifugieren des Bariumsulfats resultierende Flüssigkeit hinterließ, nachdem sie unter Fernhaltung der Kohlensäure der Luft eingedampft war, reines Amidoamyltrimethylammoniumhydroxyd als etwas zähe, wenig gefärbte Masse, die sich so gut wie frei von Barium, Silber, Chlor und Schwefel erwies; leider ist aber diese Darstellung, wie sich bei der Untersuchung des Zerfalls der Base zeigte, mit Verlusten verbunden, wenigstens wenn mit Quantitäten gearbeitet wird, die so große Flüssigkeitsmengen, wie oben angegeben worden ist, erforderlich machen. Die Destillation der amidierten quar-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2189 (1910).

Die geringe Differenz von  $5^{\circ}$  gegenüber dem von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt des Dimethylpiperidinjodmethyllats ( $200^{\circ}$ ) ist, wenn nicht durch verschieden schnelles Erhitzen, vielleicht durch einen minimalen Gehalt meiner Base an Dimethylcadaverin zu erklären. Daß in ihr die Doppelbindung die endständige Stellung im Molekül einnimmt, folgt aus der kürzlich von mir durchgeführten glatten Umwandlung ihres Benzoylderivats in das  $\alpha$ -Methylpyrrolidin<sup>2)</sup>; daß die bei ihrer Synthese benutzte Methode in noch besserer Ausbeute ihr niederes Homologes, das noch unbekannte Crotylamin  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$  aller Wahrscheinlichkeit nach zugänglich machen wird, habe ich bereits im theoretischen Teil erwähnt.

*$\beta$ -Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd*



Daß quartäre Ammoniumjodide, welche neben Methylgruppen einen in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff aromatisch substituierten Äthylrest tragen, beim Erwärmen mit Alkali außerordentlich leicht Trimethylamin abspalten und Körper mit dem Vinylrest am aromatischen Kern liefern, ist mehrfach bereits beobachtet worden.<sup>3)</sup> Ich hielt es trotzdem für geboten diese Zersetzung unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen Ammoniumbasen d. h. ohne Anwesenheit von Alkali, zu verfolgen und wählte dabei die einfachste der in Betracht kommenden Basen, das im Benzolkern gar nicht substituierte Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd.

Das so seiner Darstellung dienende *Phenyläthyltrimethylammoniumbromid*, welches ich vor einiger Zeit als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Bromcyan auf

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 659 (1881).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2864 (1910).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. die Beobachtungen von Freund (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 168 [1899]) und von Pschorr und seinen Mitarbeitern (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 [1904]; **38**, 2067 [1905]).

180° ein Gemisch der beiden Basen und endlich bei 184—185° (768 mm) das reine Dimethylcadaverin, welches durch sein charakteristisches Goldsalz (Schmelzp. 168°) identifiziert wurde. Bei nochmaliger Destillation geht das *Amenylamin* zum größten Teil bei 91—94° über; es stellt eine farblose, leicht bewegliche, äußerst intensiv riechende Flüssigkeit dar, die an der Luft raucht und mit sehr großer Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht. Zur Analyse verwandte ich aus diesem Grunde das *Platinsalz*, welches fest ausfällt, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten in roten Blättchen krystallisiert und bei 166° unter Aufschäumen schmilzt.

0,2088 g gaben 0,1609 CO<sub>2</sub> und 0,0831 H<sub>2</sub>O.

0,1460 g „ 0,0488 Pt.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> .Cl <sub>6</sub> Pt	Gef.
C	20,7	21,0
H	4,14	4,42
Pt	33,6	33,4

Das Goldsalz fällt in konzentrierter Lösung als dicker gelber Niederschlag aus und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Erwärmt man die Lösung, so trübt sie sich nach wenigen Augenblicken und scheidet metallisches Gold ab. Das Salz sintert von 180° an zusammen und schmilzt bei 195° zu einer roten Flüssigkeit.

0,1068 g gaben 0,0490 Au.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NCl <sub>4</sub> Au	Gef.
Au	46,35	45,90

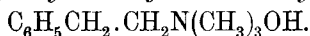
Die Benzolsulfoverbindung ist ölig und in wäßrigem Alkali sehr leicht löslich. Das quartäre Methyljodid endlich, welches in der üblichen Weise beim Behandeln mit Methyljodid und Alkali in Methylalkohol entsteht, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt beim langsamen Erwärmen bei 195°.

0,1593 g gaben 0,1473 AgJ.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J	Gef.
J	49,8	49,9

Die geringe Differenz von  $5^{\circ}$  gegenüber dem von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt des Dimethylpiperidinjodmethylats ( $200^{\circ}$ ) ist, wenn nicht durch verschieden schnelles Erhitzen, vielleicht durch einen minimalen Gehalt meiner Base an Dimethylcadaverin zu erklären. Daß in ihr die Doppelbindung die endständige Stellung im Molekül einnimmt, folgt aus der kürzlich von mir durchgeführten glatten Umwandlung ihres Benzoylderivats in das  $\alpha$ -Methylpyrrolidin<sup>2)</sup>; daß die bei ihrer Synthese benutzte Methode in noch besserer Ausbeute ihr niederes Homologes, das noch unbekannte Crotylamin  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$  aller Wahrscheinlichkeit nach zugänglich machen wird, habe ich bereits im theoretischen Teil erwähnt.

*$\beta$ -Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd*



Daß quartäre Ammoniumjodide, welche neben Methylgruppen einen in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff aromatisch substituierten Äthylrest tragen, beim Erwärmen mit Alkali außerordentlich leicht Trimethylamin abspalten und Körper mit dem Vinylrest am aromatischen Kern liefern, ist mehrfach bereits beobachtet worden.<sup>3)</sup> Ich hielt es trotzdem für geboten diese Zersetzung unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen Ammoniumbasen d. h. ohne Anwesenheit von Alkali, zu verfolgen und wählte dabei die einfachste der in Betracht kommenden Basen, das im Benzolkern gar nicht substituierte Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd.

Das so seiner Darstellung dienende *Phenyläthyltrimethylammoniumbromid*, welches ich vor einiger Zeit als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Bromcyan auf

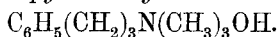
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 659 (1881).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2864 (1910).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. die Beobachtungen von Freund (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 168 [1899]) und von Pschorr und seinen Mitarbeitern (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 [1904]; **38**, 2067 [1905]).

Phenyläthyltrimethylamin erhielt<sup>1)</sup>, bildet sich sehr glatt bei etwa 12 stündigem Erwärmen von Phenyläthylbromid und Trimethylamin. Das Verhalten des aus ihm dargestellten Hydroxyds fällt schon bald nach dem Anwärmen seiner wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad auf: es macht sich — was bei keinem anderen der in dieser Abhandlung beschriebenen Ammoniumhydroxyde der Fall ist — Trimethylamingeruch bemerkbar und beim weiteren Konzentrieren tritt auch deutlich der Geruch des (mit Wasserdämpfen flüchtigen) Styrols auf. Destilliert man nach dem Eindunsten über freier Flamme, so liefert die dabei ungemein stark schäumende Flüssigkeit ein Öl, welches Phenyläthyltrimethylamin  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$  auch nicht spurenweise enthält: der salzsaure Auszug enthält lediglich Trimethylamin und bleibt auf Zusatz von viel Alkali ganz klar. Das Säureunlösliche destilliert nach dem Trocknen völlig konstant bei 144—145° und ist reines Styrol. Seine Menge bleibt etwas hinter der berechneten zurück, was aber in dem Entweichen eines Teils beim Eindunsten der wäßrigen Lösung seine Erklärung findet.

*γ-Phenylpropyltrimethylammoniumhydroxyd,*



Das Phenylpropyltrimethylammoniumhydroxyd ist auf sein Verhalten bei der Destillation bereits vor einer Reihe von Jahren von Tafel und Senfter<sup>2)</sup> untersucht worden. Mit Rücksicht darauf aber, daß die beiden Forscher keine quantitativen Angaben über die Menge der Dissoziationsprodukte machen, mit Rücksicht ferner darauf, daß sie eine Beobachtung mitteilen, die ich bei keiner einzigen noch so kompliziert gebauten Ammoniumbase bisher habe machen können, daß sich nämlich ein Teil des Hydroxyds beim Destillieren in eine pechartige

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3209 (1910).

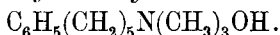
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2313 (1894).

Masse verwandelt, war es notwendig ihre Versuche zu wiederholen.

Das Ausgangsmaterial — das *Phenylpropyltrimethylammoniumbromid*  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , welches ich vor kurzem als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Bromcyan auf Phenylpropyldimethylamin  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  erhalten habe<sup>1)</sup>, wird gleich dem Phenyläthyltrimethylammoniumbromid glatt aus Trimethylamin und  $\gamma$ -Phenylpropylbromid  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ <sup>2)</sup> gewonnen. Die mit Silberoxyd daraus gewonnene Lösung des quartären Hydroxyds läßt sich im Gegensatz zur Phenyläthylbase ohne eine Spur von Zerfall auf dem Wasserbade eindunsten; das Hydroxyd selbst zerfällt beim Destillieren ganz entgegengesetzt der Behauptung von Tafel und Senfter völlig glatt und ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, schließt sich also sämtlichen anderen Ammoniumhydroxyden an. Worauf das abweichende Resultat von Tafel und Senfter zurückzuführen ist, vermag ich nicht zu sagen.

Bei der Aufarbeitung des Destillats zeigte sich, daß das gemischte tertiäre Amin, das *Phenylpropyldimethylamin*  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Siedep.  $225^\circ$ ) in einer Menge von 70 Proz. entsteht (12 g aus 30 g Ammoniumbromid); der Rest der Ammoniumbase geht in den säureunlöslichen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$  (Siedep.  $169\text{—}171^\circ$ , Menge: 3,7 g = 28 Proz.) über, von dem Tafel und Senfter bewiesen haben, daß er die Doppelbindung in Nachbarschaft zum Benzolkern enthält ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ), daß also bei seiner Bildung, wie beim Piperylen  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , eine Isomerisierung unter Verschiebung der Doppelbindung stattfindet.

*$\epsilon$ -Phenylamyltrimethylammoniumhydroxyd,*



Das Phenylamyltrimethylammoniumjodid kann, wie ich vor nicht langer Zeit gezeigt habe, entweder durch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3209 (1910).

<sup>2)</sup> Vgl. die Darstellung, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2842 (1910).

Methylierung des Phenylamylamins  $C_6H_5(CH_2)_5NH_2$  oder aus Trimethylamin und Phenylamyljodid  $C_6H_5(CH_2)_5J$  gewonnen werden.<sup>1)</sup> Der erstere Weg ist etwas kürzer, da man zur Darstellung der primären Base bloß Chloramylbenzamid  $Cl(CH_2)_5NHCOC_6H_5$  mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu kondensieren und die Benzoylverbindung  $C_6H_5(CH_2)_5NHCOC_6H_5$  zu verseifen braucht. Die völlig glatt auch unter gewöhnlichem Druck verlaufende Spaltung des phenylierten Amyltrimethylammoniumhydroxyds liefert als Hauptprodukt (12,5 g aus 33 g Jodid = 75 Proz.) das *Phenylamyl-dimethylamin*  $C_6H_5(CH_2)_5N(CH_3)_2$ , welches eine wasserhelle Flüssigkeit von ganz schwach basischem Geruch darstellt, unter 18 mm bei 134–135° siedet und sowohl ein öliges Pikrat, als auch ein öliges Platinsalz liefert.

0,1667 g gaben 0,4987  $CO_2$  und 0,1701  $H_2O$ .

0,1824 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 16° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{21}N$	Gef.
<b>C</b>	81,67	81,60
<b>H</b>	11,0	11,31
<b>N</b>	7,33	7,12

Als Nebenprodukt (2,5 g aus 33 g Jodid = 20 Proz.) konnte ein in Salzsäure unlöslicher Körper gefaßt werden, welcher im Gegensatz zu den höheren *aliphatischen* Homologen des Amyltrimethylammoniumhydroxyds sich als reiner ungesättigter, durch den zugehörigen Alkohol nicht verunreinigter Kohlenwasserstoff Phenylamylen erweist.

0,1734 g gaben 0,5731  $CO_2$  und 0,1559  $H_2O$ .

	Ber. für $C_6H_5 \cdot C_5H_9$	Gef.
<b>C</b>	90,40	90,15
<b>H</b>	9,6	9,9

Die Bestimmung der Dichte und Lichtbrechung ergab:

$d_4^{20} = 0,8851$ ,  $n_D = 1,5064$ .

	Ber. für $C_{11}H_{14}$	Gef.
$M_D$	49,06	49,04

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2848 (1910).



Die Verbindung, die völlig konstant bei  $197-198^{\circ}$  siedet, stellt eine wasserklare Flüssigkeit von sehr intensivem nicht unangenehmem Geruch dar, entfärbt in der Kälte momentan Permanganat, addiert auch Brom, liefert aber damit ein öliges Dibromid. Ihre Konstitution, die möglicherweise nicht der Formel  $C_6H_5(CH_2)_3CH=CH_2$ , sondern einer daraus durch Verschiebung der doppelten Bindung resultierenden entspricht, hat sich bisher durch oxydativen Abbau noch nicht mit Sicherheit feststellen lassen; ich bin dabei diese Frage im Zusammenhang mit der Konstitution von drei anderen Verbindungen von der Formel  $C_6H_5 \cdot C_5H_9$  zu untersuchen: einer, die aus Benzol,  $\epsilon$ -Chloramylphenyläther  $Cl(CH_2)_5OC_6H_5$  und Aluminiumchlorid (unter Abspaltung von Phenol) entsteht, bei etwa  $208^{\circ}$  siedet und ungesättigt ist<sup>1)</sup>; einer zweiten, auch ungesättigten, die aus Benzol, Aluminiumchlorid und 1,5-Dichlorpentan entsteht und einen ähnlichen Siedepunkt, aber etwas abweichenden Geruch besitzt<sup>1)</sup>, und endlich einer, die leicht aus Phenylamylchlorid  $C_6H_5(CH_2)_5Cl$  und Aluminiumchlorid gebildet wird, gesättigten Charakter zeigt, und, wie es scheint, mit dem von Borsche und Menz<sup>2)</sup> bereits dargestellten Phenylcyclopentan  $C_6H_5CH<(CH_2)_4$  identisch ist. Die Reindarstellung der Phenylamylene mit normaler Struktur und verschiedenen gelagerter Doppelbindung scheint mir deshalb eines allgemeineren Interesses nicht zu entbehren, weil diese Verbindungen ein willkommenes Material liefern würden, an dem man die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften mit der Verschiebung der doppelten Bindung würde studieren können.

<sup>1)</sup> Vgl. darüber meine kurze Mitteilung, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2852 (1910).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 190 (1908).

# Über die Konstitution des Morphothebains II. Synthese des durch Abbau von Morphothebain erhaltenen Tetramethoxyphenanthrens;

von R. Pschorr und Gg. Knöffler.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 22. April 1911.)

Aus *Thebain*  $C_{19}H_{21}NO_3$  können durch Erhitzen mit Salzsäure zwei einander isomere Produkte der Zusammensetzung  $C_{18}H_{19}NO_3$  erhalten werden, von denen das eine, das *Thebenin* nach Hesse<sup>1)</sup> bei Anwendung verdünnter, das andere, das *Morphothebain* nach Roser und Howard<sup>2)</sup> bei Anwendung konz. Halogenwasserstoffsäure entsteht.

Beide Verbindungen gewannen erhöhtes Interesse, als Freund<sup>3)</sup> sowie Knorr<sup>4)</sup> die nahen Beziehungen des Thebains zum *Morphin* klarlegten und als es Knorr gelang, Thebenin und Morphothebain auch aus Morphin zu bereiten.

In eingehenden Untersuchungen stellte Freund<sup>3)</sup> fest, daß diese Umwandlungsprodukte Derivate des Phenanthrens darstellen und daß sie beide ein Methoxyl und zwei Hydroxyle enthalten. Er fand ferner die wichtige Tatsache auf, daß das Thebenin eine *sekundäre* Base darstellt, während das Morphothebain den *tertiären* basischen Charakter der Stammalkaloide aufweist.

Dieser Unterschied vermochte jedoch allein die Isomerie nicht hinreichend zu erklären. Sie ist vielmehr noch bedingt durch die verschiedene Stellung einzelner Substituenten am Phenanthrenkern. Dies trat am deutlichsten durch den von Knorr und Pschorr<sup>5)</sup> durch-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 86, 186 (1853).

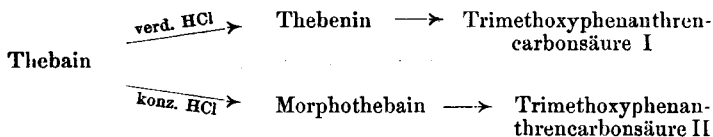
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17, 527 (1884).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1357 (1897); 32, 168 (1899).

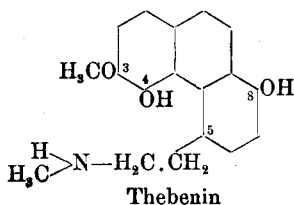
<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3074 (1903).

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2780 (1904); 38, 3153 (1905).

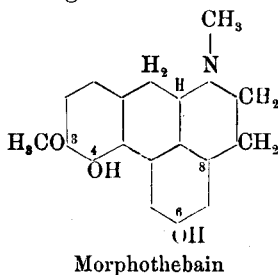
geführten Abbau des Thebenins und Morphothebains zu-  
tage, der zu zwei isomeren Trimethoxyphenanthren-  
carbonsäuren führte.



Bezüglich der Konstitution des *Thebenins* konnte Pschorr<sup>1)</sup> gemeinsam mit Loewen und Zeidler vor einem Jahre die letzten Unsicherheiten beseitigen und den Nachweis für die folgende, bereits von Knorr und Hörlein<sup>2)</sup> vorgeschlagene Formel erbringen.



Für das *Morphothebain* konnte folgende in der ersten Abhandlung<sup>3)</sup> eingehender begründete Formulierung als die wahrscheinlichste gelten:



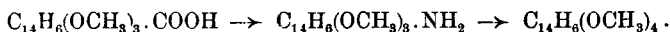
Diese Vermutung findet durch die nachstehenden Untersuchungen ihre Bestätigung.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **373**, 51 u. 75 (1910).

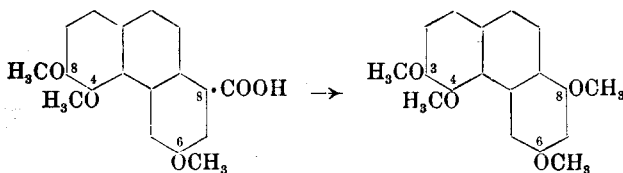
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3349 Anm. (1907).

<sup>3)</sup> Vgl. Pschorr, diese Annalen **373**, 55 (1910).

Die Konstitutionsbestimmung des Morphothebains war von Pschorr und Rettberg bereits in der Weise angebahnt worden, daß sie die hieraus erhaltene, oben genannte Trimethoxyphenanthrencarbonsäure II nach der Methode von Curtius in das zugehörige Amin verwandelt und dann den Aminrest durch Methoxyl ersetzt hatten.



Traf die hypothetische Formel für das Morphothebain zu, so mußte der Säure die Konstitution der 3,4,6-Trimethoxyphenanthren-8-carbonsäure und dem Endprodukt des Abbaues die Formel des 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthrens zukommen.

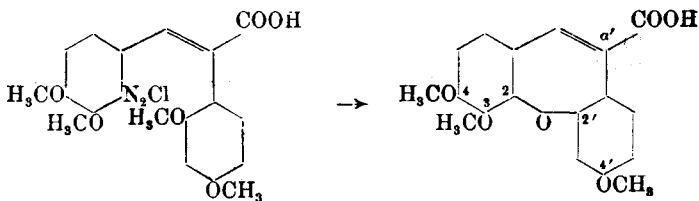


Der zum Vergleich durchgeführte Aufbau des 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthrens ergab *völlige Identität des synthetischen Produktes mit dem beim Abbau erhaltenen Tetramethoxyphenanthren*.

Die Synthese beruht auf einer Verallgemeinerung der Phenanthrensynthese von Pschorr und schließt wie in den bisherigen analogen Fällen den Konstitutionsbeweis in sich. Als Ausgangsmaterialien dienten vic. o-Nitrovanillinmethyläther und 2,4-Dimethoxyphenyllessigsäure, welche letztere aus dem Dimethyläther des Resorcin-aldehyds erhalten worden war. Die Perkinsche Reaktion führte zunächst zum entsprechenden o-Nitrozimtsäurederivat (I), dessen Reduktion eine Aminosäure ergab, deren Diazoniumsalz (II) beim Verkochen die 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure (III) lieferte. Aus ihr konnte durch Erhitzen der Lösung in Eisessig unter Abspaltung von Kohlensäure das Tetramethoxyphenanthren gewonnen werden.



Substanz als 3,4,4'-Trimethoxy-2,2'-oxidostilben- $\alpha'$ -carbonsäure.<sup>1)</sup>



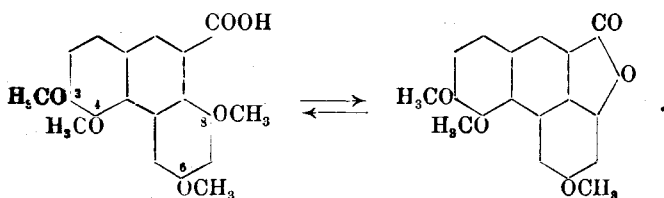
Analogien für die leichte Verseifbarkeit von Methoxyl liegen, wenn auch nicht beim System des Stilbens, so doch bei dem diesem nahestehenden Phenanthren vor. Es sei hier auf die leichte Bildung des Methebenols, das ebenfalls einen sauerstoffhaltigen Siebenring enthält, aus dem Methebeninmethyläther<sup>2)</sup> und auf das gleich zu besprechende Verhalten der Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure hingewiesen.

Bei dem vorerwähnten Erhitzen der Säure mit Eisessig werden nur etwa 10 Proz. in der gewünschten Richtung in Kohlendioxyd und Tetramethoxyphenanthren zerlegt. Das Hauptprodukt der Reaktion besteht aus einem äußerst schwer löslichen Körper, der nur noch drei Methoxyle enthält und unlöslich in wäßrigen Alkalien ist. Durch alkoholisches Kali wird er dagegen beim Erwärmen gelöst und liefert dann bei der Methylierung in alkalischer Lösung den Methylester der 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß in dem schwerlöslichen Produkt das Lacton vorliegt, indem unter Verseifung eines Methoxyls — nur das in 8 stehende kann hierfür in Betracht kommen — eine innere Anhydrierung erfolgt ist.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 83, 281 Anm. 2 (1903). Vgl. auch Jacobson-Stelzner (2. Aufl. Meyer-Jacobson) Band I, Teil 2, S. 75.

<sup>2)</sup> Pschorr und Massaciu Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2780 (1904).



Versucht man dagegen die Kohlensäure aus der Tetramethoxysäure durch Destillation zu entfernen, so geht neben geringen Mengen unveränderter Substanz ein in Alkalien unlösliches Produkt über, während ein erheblicher Teil verkohlt. Der in Alkalien unlösliche Anteil des Destillates besteht aus dem Methyläther der Tetramethoxysäure. Auch hier kann die Alkylierung nur durch die Verseifung eines Teiles der angewandten Säure erfolgt sein, wie dies auch bei anderen mehrfach methoxylierten Phenanthrencarbonsäuren wiederholt in analoger Weise beobachtet wurde.

### Experimenteller Teil.

Die zur Synthese nötige *Dimethoxyphenyllessigsäure* bereiteten wir nach Erlenmeyer<sup>1)</sup> über die Dimethoxyphenylbrenztraubensäure.

Zunächst werden 60 g Dimethoxybenzaldehyd, 64 g Hippursäure und 30 g wasserfreies Natriumacetat mit 110 ccm Essigsäureanhydrid so lange erhitzt, bis die Masse erstarrt. Nach Durchwaschen mit wenig Alkohol und Auskochen mit 1 Liter Wasser ist das erhaltene innere *Anhydrid der Benzoylaminodimethoxyzimtsäure* zur Weiterverarbeitung genügend rein. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Benzol, schwer löslich (etwa 1:50) in siedendem Alkohol. Aus wäßrig-alkoholischer Lösung krystallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkt 182° (korr.)

0,2021 g gaben 0,5187 CO<sub>2</sub> und 0,0892 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	69,86	70,00
H	4,90	4,94

<sup>1)</sup> Diese Annalen 275, 3 (1893).

Durch mehrstündiges Kochen des Anhydrids mit der vierfachen Menge 10 prozentiger Natronlauge findet unter Ammoniakentwicklung die Zerlegung des Anhydrids unter Bildung der Dimethoxyphenylbrenztraubensäure ein. Diese läßt sich nach dem Ansäuern der Lösung nur unter großen Verlusten von der gleichzeitig bei der Spaltung entstandenen Benzoesäure trennen. Es ist zweckmäßig, die Isolierung der Brenztraubensäure zu umgehen und die alkalische Lösung direkt der Oxydation zu unterwerfen. 40 g des Anhydrids werden mit 300 ccm 10 prozentiger Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung (etwa 5 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 250 ccm 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, säuert nach 20 stündigem Stehen an und äthert wiederholt aus. Nach dem Einengen der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung auf etwa 180 ccm krystallisiert nach längerem Stehen in Eis etwa die Hälfte der *Dimethoxyphenylelessigsäure* aus, die mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Petroläther gewaschen wird.

Die ätherische Mutterlauge wird zur Trockne verdampft und die im Rückstand enthaltene Dimethoxyphenylelessigsäure von der Benzoesäure durch Fraktionierung ihrer Ester getrennt. Zu diesem Zweck kocht man den Rückstand mit 50 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler und destilliert das in üblicher Weise isolierte Estergemisch. Das über 215° übergehende Destillat liefert nach dem Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern und nach Krystallisation aus Äther den Rest der *2,4-Dimethoxyphenylelessigsäure*. Die Gesamtausbeute beträgt 50–60 Proz. der Theorie. Der Schmelzpunkt der in Nadeln krystallisierenden Säure liegt bei 113° (korr.), sie ist leicht löslich in Methyl- oder Äthylalkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser.



0,1181 g gaben 0,2636 CO<sub>2</sub> und 0,0648 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	61,19	60,88
H	6,18	6,14

( $\alpha$ )-2,4-Dimethoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure.

10 g bei 95° im Vakuum getrocknetes dimethoxyphenyllessigsäures Natrium werden mit der gleichen Menge vic. o-Nitrovanillinmethylläther verrieben und mit 50 ccm Essigsäureanhydrid drei Tage im Einschlußrohr auf 105—110° erhitzt, wobei mehrmals in der Hitze durchzuschütteln ist. Das beim Erkalten strahlig krystallisierende Reaktionsprodukt spült man mit 100 ccm heißem Wasser und etwas Eisessig in einen Fraktionierkolben und dampft bei 50—60° im Vakuum ein. Wird der erstarrende Rückstand mit 100 ccm verdünntem Ammoniak und Äther übergossen und durchgeschüttelt, so bleibt das in Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz der Tetramethoxyphenylzimtsäure ungelöst, während alle Beimengungen (unveränderte Ausgangsmaterialien und Nebenprodukte) teils vom Äther, teils vom wäßrigen Ammoniak leicht aufgenommen werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 25 ccm verdünntem Ammoniak erhält man das Ammoniaksalz in Blättchen, die zur Weiterverarbeitung genügend rein sind. Die Ausbeute beträgt etwa 40 Proz. der Theorie.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure bildet gelbliche Blättchen oder Tafeln, die bei 232° (korr.) schmelzen. Sie sind wenig in Äther, leichter in heißem Alkohol löslich und unlöslich in Wasser.

0,2175 g gaben 0,4660 CO<sub>2</sub> und 0,0980 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>8</sub> N	Gef.
C	58,59	58,43
H	4,92	5,04

( $\alpha$ )-2,4-Dimethoxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure.

Zu dem auf 98° erhitzten Reduktionsgemisch, das aus 14 g Eisensulfat, 35 ccm Wasser und 35 ccm konz. Ammoniak bereitet wird, trägt man die warme Lösung

von 3,2 g Nitrosäure in 70 ccm verdünntem Ammoniak allmählich ein und erhitzt auf dem Wasserbade noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Das vom Eisenschlamm befreite Filtrat wird stark abgekühlt, mit wenig Äther überschichtet und unter Kühlen vorsichtig unter Vermeidung eines zu großen Überschusses angesäuert. Beim Reiben fällt die Aminosäure feinkörnig aus, sie krystallisiert aus 15 Tln. Methylalkohol in gelben, bei 207—208° schmelzenden Würfeln.

0,1604 g gaben 0,3728 CO<sub>2</sub> und 0,0813 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> N	Gef.
C	63,48	63,39
H	5,89	5,67

Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proz. der Theorie.

### 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

Man löst 1 g Aminosäure in 20 ccm Methylalkohol, versetzt mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und fügt unter Kühlung 4,5 ccm n-Natriumnitritlösung zu, wobei die Lösung sich rot färbt. Nach Zusatz von 20 ccm Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbad tritt alsbald Gasentwicklung auf, während die Flüssigkeit sich entfärbt. Sobald in der Wärme Krystallisation beginnt, wird das Erhitzen unterbrochen, man läßt langsam abkühlen und saugt die mäßig warme Lösung ab, sobald sie sich milchig zu trüben beginnt. (Die Mutterlauge wird, wie unten angegeben, auf ein Nebenprodukt weiterverarbeitet.) Die abgeschiedene Substanz liefert nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol die in Blättchen krystallisierende, bei 226° (korr.) schmelzende *Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure*. Die Ausbeute beträgt 30 Proz. der Theorie. Die reine Säure ist in etwa 40 Tln. heißem Methylalkohol löslich.

0,1648 g gaben 0,4014 CO<sub>2</sub> und 0,0769 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	66,63	66,43
H	5,3	5,2

Die oben genannte Mutterlauge scheidet bei weiterem Abkühlen eine halb feste Masse aus, die zunächst mit verdünntem Ammoniak digeriert wird. Dabei löst sich die Hauptmenge auf, ungelöst bleibt ein geringer, in Ammoniak auch in der Hitze unlöslicher, in Natronlauge leicht löslicher Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde. Auch der beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung erhaltene Niederschlag ist noch nicht einheitlich. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser bleibt ein braun gefärbtes Produkt zurück, aus dem sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol noch geringe Mengen der Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure erhalten lassen. Beim Abkühlen der wässrigen Lösungen scheiden sich glänzende Blättchen ab, die sehr leicht in Methylalkohol (1:4) löslich sind; hieraus krystallisieren farblose, gut ausgeprägte Prismen vom Schmelzpt.  $253^{\circ}$ , die nach ihrem Verhalten die *3,4,4'-Trimethoxy-2,2'-oxidostilben- $\alpha'$ -carbonsäure* darstellen.

0,1644 g gaben 0,3932  $\text{CO}_2$  und 0,0710  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1118 g „ 0,2386 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Gef.
C	65,85	65,23
H	4,85	4,83
$\text{OCH}_3$	28,35	28,19

Der *Methylester* der Säure schmilzt bei  $182^{\circ}$ .

0,1558 g gaben 0,3798  $\text{CO}_2$  und 0,0742  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Gef.
C	66,66	66,49
H	5,30	5,32

### *3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren.*

1 g der Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure wird mit 20 ccm Eisessig etwa 20 Stunden im Rohr auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Die Reaktionsmasse nimmt man mit verdünntem Ammoniak und Äther auf, trennt die beiden Schichten und dampft die ätherische Lösung nach Abfiltrieren einer Suspension und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat ein. Dabei, sowie bei wiederholtem Aufnehmen des

Ätherrückstandes scheidet sich ein in Äther schwer lösliches Produkt ab, das mit der vorgenannten Suspension vereinigt und wie unten beschrieben weiter verarbeitet wird. Sobald sich der Ätherrückstand (etwa 0,3 g) als völlig löslich in Äther erweist, nimmt man ihn mit wenig Alkohol auf und erwärmt mit 4 ccm  $\frac{1}{5}$ -Pikrinsäurelösung. Das beim Abkühlen sich abscheidende dunkelrote *Pikrat* zeigt schon nach einmaligem Umkrystallisieren den für das aus Morphotohebain erhaltene Tetramethoxyphenanthrenpikrat geforderten Schmelzpt.  $147^{\circ}$ . Eine Mischprobe mit diesem ergab keine Depression.

0,1057 g gaben 7,0 ccm Stickgas bei  $14,5^{\circ}$  und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{21}O_{11}N_3$	Gef.
N	7,95	7,85

Das bei Zerlegung des Pikrates mit Ammoniak erhaltene, durch Ausäthern isolierte Produkt geht unter 11 mm Druck bei  $250\text{--}275^{\circ}$  als hellgelbes Öl über, das bald erstarrt. Aus Methylalkohol (1:10) umkrystallisiert, bildet das 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren glänzende Blättchen, die ebenso wie die Mischprobe mit dem Abbauprodukt des Morphotohebains bei  $108^{\circ}$  schmelzen.

0,1092 g gaben 0,2891  $CO_2$  und 0,0588  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gef.
C	72,43	72,20
H	6,10	6,02

Die vorerwähnte, in Äther schwerlösliche Substanz, die nur geringe Krystallisationsfähigkeit zeigte, wurde zur Reinigung längere Zeit mit Alkohol ausgekocht, bis der Schmelzpunkt bei  $200\text{--}203^{\circ}$  lag. Nach der Analyse und dem Verhalten liegt hier das *Lacton der 3,4,6-Trimethoxy-8-oxyphenanthren-9-carbonsäure* vor.

0,1195 g gaben 0,3023  $CO_2$  und 0,0490  $H_2O$ .

0,1812 g „ 0,3992 AgJ.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$	Gef.
C	69,67	69,00
H	4,55	4,58
$OCH_3$	30,00	29,10

Dieses Anhydrid wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift. Der nach dem Verjagen des Alkohols mit Säuren gefällte Niederschlag krystallisiert aus Methylalkohol in gelblichen Prismen, die bei  $195^{\circ}$  schmelzen. In alkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, bildet sich der *Methylester* der 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure, der aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzp.  $136\text{--}137^{\circ}$  krystallisiert und beim Verseifen die 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure liefert.

0,1130 g gaben 0,2793  $\text{CO}_2$  und 0,0521  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Gef.
C	67,42	67,41
H	5,66	5,15

Der gleiche *Methylester* entsteht neben dem schwer löslichen eben erwähnten Anhydrid, wenn man die Carbonsäure der Destillation unterwirft.

0,1345 g gaben 0,3319  $\text{CO}_2$  und 0,0682  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Gef.
C	67,42	67,30
H	5,66	5,67

Zu einem identischen Produkt führte die Methylierung der 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

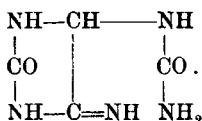
Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium  
der technischen Hochschule Hannover;  
von Robert Behrend.

## Über die Oxydation von 3- und 7-Methyl- harnsäure bei Gegenwart von Ammoniak;

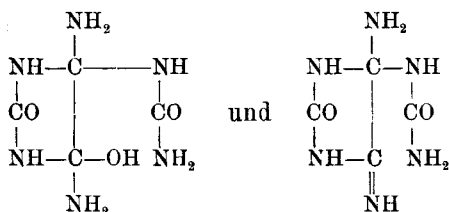
von *Oskar Grohmann*.

(Eingelaufen am 25. April 1911.)

Nach den Untersuchungen von Denicke<sup>1)</sup> liefert Harnsäure bei der Oxydation mit der einem Atom entsprechenden Menge Sauerstoff aus Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium in ammoniakalischer Lösung Iminoallantoin



Die Oxydation mit zwei Atomen Sauerstoff verlief glatt nur bei Anwendung von Ferricyankalium; dabei entstand hauptsächlich ein Körper  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  und dessen Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$ , deren Konstitution sehr wahrscheinlich den Formeln



entspricht.

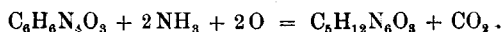
Für die Aufklärung des Verlaufes der Reaktion war es wünschenswert, das Verhalten methylierter Harnsäuren

<sup>1)</sup> Diese Annalen **349**, 269 (1906).

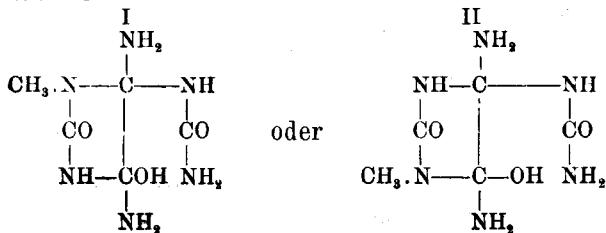
unter gleichen Bedingungen kennen zu lernen; es wurden daher 3- und 7-Methylharnsäure in stark ammoniakalischer Lösung mit Ferricyankalium — Kaliumpermanganat erwies sich als unbrauchbar — oxydiert. Leider konnten die dem Iminoallantoin entsprechenden Methylderivate nicht isoliert werden, die Oxydation ging vielmehr in der Hauptsache unter Verbrauch von zwei Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Methylharnsäure weiter, während ein großer Teil der Säure unverändert blieb. Aus 7-Methylharnsäure wurde eine verhältnismäßig geringe Menge von  $\beta$ -Methylallantoin gewonnen, welches bekanntlich auch bei Abwesenheit von Ammoniak gebildet wird. Ob dasselbe aus intermediär gebildetem Methyliminoallantoin entsteht, bleibt daher zweifelhaft.

Aus 3-Methylharnsäure wurde kein  $\alpha$ -Methylallantoin erhalten, doch waren die mit einem Atom Sauerstoff oxydierten Mengen zu gering, als daß eine eingehende Untersuchung nach dieser Richtung hätte vorgenommen werden können.

Die Oxydation beider Methylharnsäuren mit zwei Atomen Sauerstoff führte im wesentlichen zu der gleichen Verbindung  $C_5H_{12}N_6O_3$  und einer Reihe von Stoffen, die sich, soweit sie isoliert werden konnten, größtenteils als Umsetzungsprodukte dieses Körpers erwiesen haben.

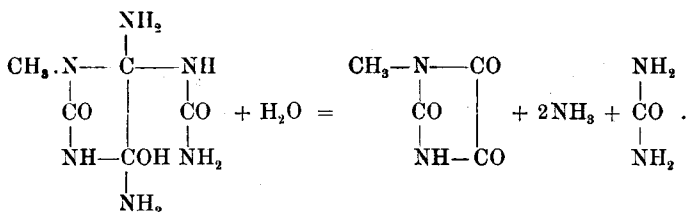


Der Körper ist offenbar ein Methylderivat der von Denicke aus Harnsäure dargestellten Verbindung  $C_4H_{10}N_6O_3$ ; seine Konstitution wird daher durch eine der Formeln

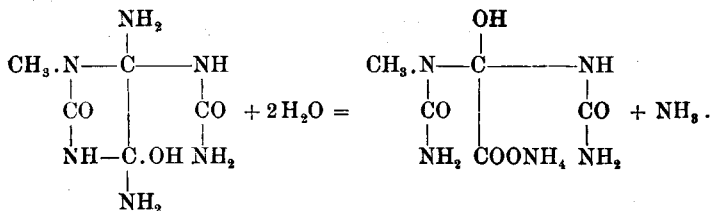


gegeben sein.

Daß das Methyl an eines der im fünfgliedrigen Ringe befindlichen Stickstoffatome gebunden ist, geht daraus hervor, daß bei der Spaltung mit verdünnten Säuren Methylparabansäure entsteht. In den folgenden Gleichungen ist willkürlich die Formel I angewendet.

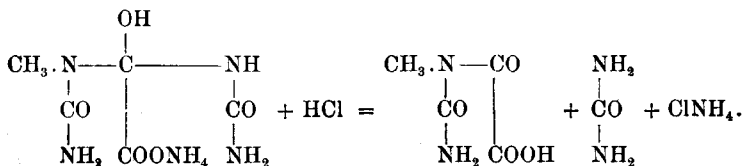


Durch Kochen mit Wasser wird der Körper unter Abspaltung von Ammoniak zu einem Ammonsalz  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5$  aufgespalten.



Daneben entstehen sirupförmige Produkte, welche auch bei der Oxydation der Methylharnsäuren direkt gebildet werden, und aus denen Harnstoff und ein amorpher Körper, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in oxalsaures Ammon überging, isoliert werden konnten.

Der Körper  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5$  wird durch Salzsäure glatt in Methyloxalursäure, Harnstoff und Ammoniak zerlegt.

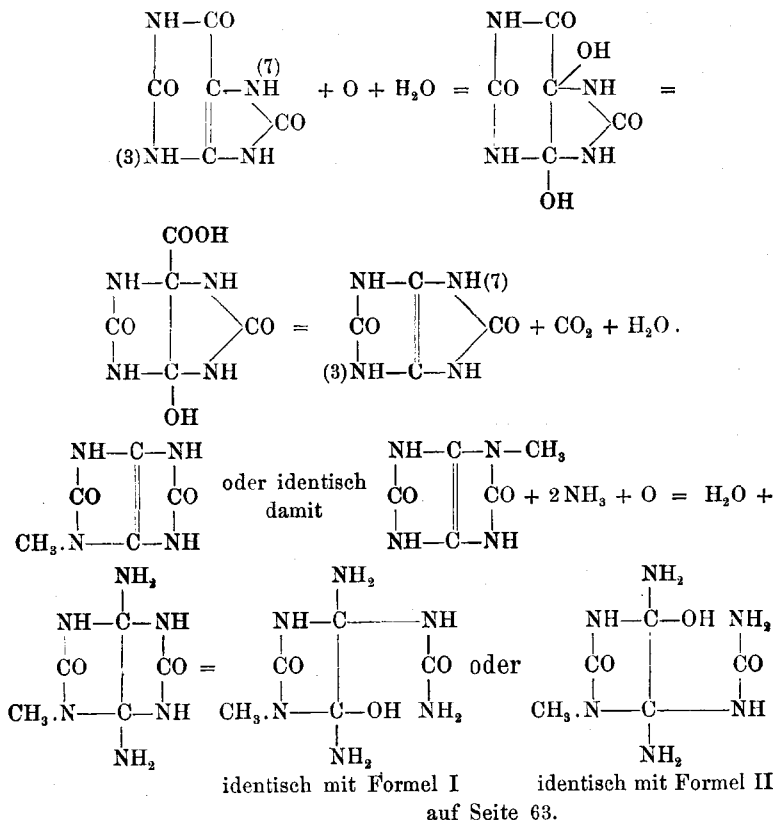


Eine Krystallverbindung von methyloxalursaurem Ammon und Harnstoff liegt jedenfalls nicht vor, da sich



der Körper beim Krystallisieren dieser Stoffe aus Wasser nicht bildet.

Von besonderem Interesse ist es, daß der Körper  $C_5H_{12}N_6O_3$  sowohl aus 3-, wie aus 7-Methylharnsäure entsteht. Dies läßt sich kaum anders erklären, als durch die Annahme, daß bei der Oxydation ein völlig symmetrisches Zwischenprodukt auftritt. Im Anschluß an die Darlegungen von Behrend<sup>1)</sup> könnte man sich den Verlauf der Reaktion etwa folgendermaßen vorstellen:



Es sei an dieser Stelle noch auf die Untersuchungen

<sup>1)</sup> Diese Annalen 333, 144 (1904).

von H. Biltz<sup>1)</sup> hingewiesen, welcher den bei der Oxydation der Harnsäure angenommenen Zwischenprodukten analoge Verbindungen tatsächlich hat isolieren können. Durch diese Untersuchungen verliert die zunächst etwas gewagt erscheinende Annahme der Anhäufung von Amino- bzw. Iminogruppen und Hydroxyl an demselben Kohlenstoffatom einigermmaßen an Auffälligkeit.

#### *7-Methylharnsäure.*

In Anlehnung an die Vorschrift von Böhringer & Söhne<sup>2)</sup> wurde *Oxymethylenharnsäure* folgendermaßen dargestellt.

200 g Harnsäure wurden in 2 Liter Wasser suspendiert, mit 200 g Kalihydrat in 500 g Wasser in Lösung gebracht und bei Zimmertemperatur 300 g 40 prozentige Formaldehydlösung zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde durch ein Asbestfilter filtriert und zum Filtrat konz. Salzsäure gegeben, bis die anfangs auftretende Trübung verschwunden war. Die *Oxymethylenharnsäure* schied sich vollständig erst nach längerem Rühren mit dem Glasstabe aus. Die beste Ausbeute betrug 91 Proz. der berechneten.

100 g *Oxymethylenharnsäure*<sup>3)</sup> wurden in 2500 ccm 36 prozentiger Salzsäure bei 60—70° gelöst und in die erkaltete Lösung 600 g Zinnfolie in Teilen von je 50 g eingetragen. Sobald die Wasserstoffentwicklung nachließ, wurde im Wasserbade auf 80—90° erwärmt, nach beendigter Reduktion durch ein Asbestfilter filtriert, die Salzsäure auf dem Wasserbade möglichst vollständig verdampft und der sirupöse Rückstand in die 3—4fache Menge heißen Wassers gegossen. Beim Erkalten kristallisierte die *7-Methylharnsäure* in glänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute betrug im besten Falle 50 Proz. der berechneten.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1511 (1910).

<sup>2)</sup> D. R. P. 102158.

<sup>3)</sup> Vgl. D. R. P. 105345 und Zusatzpatent 109665.

*3-Methylharnsäure.*<sup>1)</sup>

20 Tle. Harnsäure wurden in 1300 Tln. Wasser und 240 Tln. Normalkalilauge gelöst und mit 38 Tln. Jodmethyl in einer Selterswasserflasche im Wasserbade mit Schüttelvorrichtung nach E. Fischer 2 Stunden auf 100° erhitzt. Bei anderen Versuchen wurden 5 Tle. saures Kaliumurat mit 75 Tln. Wasser und 4 Tln. Jodmethyl 3—4 Stunden bei 100° geschüttelt. Die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung schied beim Erkalten ein Gemisch von Methylharnsäure mit unveränderter Harnsäure ab; eine vollständige Umsetzung konnte nie erzielt werden. Zur Trennung erwies sich die Vorschrift, welche E. Fischer und Ach<sup>2)</sup> für die Reinigung der  $\zeta$ -Methylharnsäure ausgearbeitet haben, als zweckmäßig.

1 Tl. Rohprodukt wurde in der 15fachen Menge heißen Wassers suspendiert und etwas mehr als die 1 Mol. entsprechende Menge Natriumhydroxyd in wenig Wasser hinzugegeben. Die Lösung wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt und warm vom sauren harnsauren Natron abfiltriert. Bei längerem Stehen in der Kälte schied sich noch mehr Natriumurat ab; die Lösung wurde dann erwärmt, bis sie eben dünnflüssig geworden war, filtriert und die Methylharnsäure mit Salzsäure gefällt.

Zur völligen Reinigung wurden 10 g dieses Produkts in 100 ccm warmer 2fach n-Kalilauge gelöst und ohne vorherige Filtration 150 ccm 96 prozentiger Alkohol zugesetzt. Nach halbstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene harnsaure Kali abfiltriert; aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure reine 3-Methylharnsäure. Die Ausbeute betrug in der Regel etwa 50 Proz. der berechneten. Die Krystalle erschienen unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich und gaben bei der Oxydation mit Permanganat reines  $\alpha$ -Methylallantoin.

<sup>1)</sup> D. R. P. 91811, 92310.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2727 (1899).

*Oxydation der 7-Methylharnsäure mit einem Atom Sauerstoff.*

Denicke hatte bei der Oxydation der Harnsäure mit einem Atom Sauerstoff sowohl bei Verwendung von Kaliumpermanganat als auch von Ferricyankalium das Iminoallantoin erhalten. Seine kurze Angabe, daß bei der Oxydation von 3- und 7-Methylharnsäure in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumpermanganat keine analogen Verbindungen zu erhalten waren, wurde nachgeprüft und bestätigt. Es konnten lediglich die entsprechenden Methylallantoine isoliert werden. Die Oxydation wurde demnach in Anlehnung an Denickes für die Oxydation der Harnsäure gegebene Vorschrift durch Ferricyankalium bewirkt. Es erwies sich als zweckmäßig, nicht mehr als 5 g der Säure auf einmal anzuwenden, da sonst das Oxydationsprodukt weitere Veränderungen erlitt.

5 g 7-Methylharnsäure wurden in einem dickwandigen Becherglase mit 10 g Wasser verrührt und mit einem Male unter Rühren 50 ccm 24prozentiges Ammoniakwasser hinzugegeben. Die Suspension wurde auf  $-3^{\circ}$  abgekühlt und 18 g Kaliumferricyanid, entsprechend 1 Atom Sauerstoff, in 50 ccm Wasser unter Rühren mittelst einer Turbine während etwa einer Stunde aus einem Tropftrichter hinzugesetzt. Die Temperatur stieg dabei auf etwa  $+2^{\circ}$ .

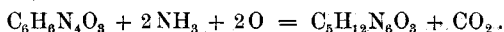
Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle bestanden hauptsächlich aus Ferrocyankalium, dem methylharnsaures Ammon beigemengt war. Die Menge der zurückgewonnenen Methylharnsäure betrug 0,7 bis 1,35 g, im Mittel 0,98 g oder 20 Proz. der angewandten Menge. Das Filtrat gab beim Einengen im Vakuum-exsiccator bis zur beginnenden Krystallisation des Ferrocyankaliums eine geringe Menge von Krystallen, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ihr Gewicht schwankte bei etwa 50 Versuchen zwischen 0,25 und 0,55 g; im Mittel betrug die Ausbeute 0,46 g = 8,2 Proz. der berechneten. Der Körper zersetzte sich

zwischen 174—184°, aus Wasser umkrystallisiert bei 180—186°.

I.	0,1862 g	gaben	0,2017 CO <sub>2</sub>	und	0,1061 H <sub>2</sub> O.
II.	0,1489 g	„	0,1614 CO <sub>2</sub>	„	0,0813 H <sub>2</sub> O.
III.	0,1201 g	„	0,1284 CO <sub>2</sub>	„	0,0639 H <sub>2</sub> O.
IV.	0,1654 g	„	57,7 ccm Stickgas bei 17° u. 770 mm Druck.		
V.	0,1285 g	„	45,4 ccm	„	15° „ 760 mm „
VI.	0,1530 g	„	52,2 ccm	„	17° „ 766 mm „

	Ber. für	Gef.					
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	I	II	III	IV	V	VI
C	29,48	29,54	29,56	29,17	—	—	—
H	5,90	6,37	6,11	5,95	—	—	—
N	41,18	—	—	—	40,83	41,18	40,48

Nach den Ergebnissen der Analysen, zu denen Produkte verschiedener Versuche verwendet wurden, war der Körper durch Einwirkung von 2 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Methylharnsäure entstanden.



Da die Gewinnung eines dem Iminoallantoin entsprechenden Methylderivates von großem Interesse gewesen wäre, wurden die Versuchsbedingungen vielfach abgeändert, um eine weniger weitgehende Oxydation zu erreichen. Doch konnte stets nur der Körper C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> neben unveränderter Methylharnsäure isoliert werden. Auch bei der weiter unten beschriebenen Verarbeitung der Mutterlaugen wurde kein Iminomethylallantoin aufgefunden.

#### *Oxydation der 7-Methylharnsäure mit 1½ At. Sauerstoff.*

Um die Methylharnsäure vollständig zu oxydieren und den Körper C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> in besserer Ausbeute zu gewinnen, wurde die Menge des Oxydationsmittels gesteigert. Bei Anwendung von 1½ At. Sauerstoff blieb keine Methylharnsäure zurück, und die Menge des Körpers C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> wurde nicht größer, wenn 2 At. Sauerstoff zur Wirkung kamen. Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob die Reaktion bei 0° oder bei Zimmertemperatur verlief. Nach einigen Versuchen mit 36 g wurde die

Oxydation daher mit 27 g Ferrocyankalium auf 5 g 7-Methylharnsäure, entsprechend  $1\frac{1}{2}$  At. Sauerstoff, in der beschriebenen Weise, aber bei Zimmertemperatur durchgeführt. Zunächst entstand eine klare, farblose Lösung, die sich allmählich braun färbte und unter Abscheidung von Flocken trübte. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden wurde sie durch eine Eis-Kochsalzmischung abgekühlt; nach Verlauf einer weiteren halben Stunde wurde das ausgeschiedene Ferrocyankalium — etwa 14 g — abgesaugt. Schon beim Stehen an der Luft, in reichlicherer Menge beim Abdunsten im Vakuumexsiccator, krystallisierte das Oxydationsprodukt aus. Eine geringe Menge wurde noch durch Verreiben des Ferrocyankaliums mit wenig kalter Salzsäure und sofortiges Absaugen in Ammoniakwasser gewonnen. Die Ausbeute betrug 0,8—1,7 g, im Mittel 1,25 g oder 22,3 Proz. der berechneten. Der Zersetzungspunkt lag meist bei 183—185°.

I.	0,1885 g	gaben	0,2034 CO <sub>2</sub> und 0,1000 H <sub>2</sub> O.
II.	0,2309 g	„	83,0 ccm Stickgas bei 13° u. 738 mm Druck.
III.	0,1987 g	„	0,2144 CO <sub>2</sub> und 0,1102 H <sub>2</sub> O.
IV.	0,2062 g	„	0,2205 CO <sub>2</sub> „ 0,1086 H <sub>2</sub> O.
V.	0,1534 g	„	55,3 ccm Stickgas bei 13° u. 742 mm Druck.
VI.	0,1004 g	„	34,3 ccm „ „ 16° „ 774 mm „ .
VII.	0,1828 g	„	0,2004 CO <sub>2</sub> und 0,1007 H <sub>2</sub> O.
VIII.	0,1343 g	„	48,1 ccm Stickgas bei 17° u. 756 mm Druck.
IX.	0,1968 g	„	0,2105 CO <sub>2</sub> und 0,1040 H <sub>2</sub> O.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	I	II	Gef. III	IV	V
C	29,48	29,42	—	29,43	29,16	—
H	5,90	5,93	—	6,20	5,89	—
N	41,18	—	41,04	—	—	41,38
		VI	VII	VIII	IX	
		—	29,90	—	29,17	
		—	6,16	—	5,91	
		41,10	—	41,14	—	

Zu den Analysen I bis VI wurden Proben verschiedener, mit 20—36 g Ferrocyankalium gewonnener Rohprodukte, zu VII und VIII ein umkrystallisiertes, zu IX

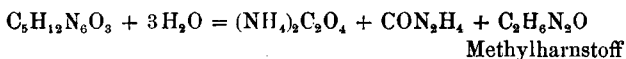
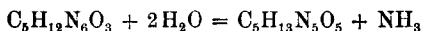
ein aus dem Ferrocyankalium durch Salzsäure ausgezogenes Präparat verwendet.

Der Körper  $C_5H_{12}N_6O_3$  krystallisierte aus warmem Wasser in glänzenden, sechsseitigen Prismen, die parallel und senkrecht zur Prismenkante, der Richtung kleinster optischer Elastizität, auslöschten. Die umkrystallisierte Substanz zersetzte sich bei  $185-187^\circ$ . Die Murexidprobe verlief negativ. Kalte verdünnte Kalilauge wirkte unter eben nachweisbarer Ammoniakentwicklung ein. Durch konz. Salzsäure oder Schwefelsäure wurde der Körper in eine harzige Masse verwandelt, in verdünnten Säuren war er erst beim Erwärmen leicht löslich, durch sofortigen Zusatz von Ammoniak wurde ein Teil unverändert gefällt.

Der Körper löst sich in etwa 240 Tln. kalten Wassers, bei schnellem Umkrystallisieren aus heißem Wasser kommt er unverändert heraus, doch wird stets ein Teil unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Von 1,1 g, gelöst in 40 ccm siedenden Wassers, wurden 0,7 g wiedergewonnen. Durch Zusatz von Ammoniak wird die Zersetzung nicht verhindert. Die Bildung eines wasserärmeren Körpers, wie sie Denicke bei dem entsprechenden Harnsäurederivat beobachtete, findet beim Umkrystallisieren aus Ammoniakwasser nicht statt.

#### Körper $C_5H_{13}N_5O_5$ .

Durch längeres Kochen mit Wasser wird der Körper  $C_5H_{12}N_6O_3$  vollständig zersetzt, als Spaltungsprodukte wurden das Ammonsalz  $C_5H_{13}N_5O_5$ , Ammoniak, Harnstoff und ein amorpher Körper, der beim Umkrystallisieren aus Wasser im Ammonoxalat übergang, nachgewiesen.



2 g des Körpers  $C_5H_{12}N_6O_3$  wurden mit 40 ccm Wasser einige Zeit gekocht; dabei trat starker Geruch nach Ammoniak auf. Die Lösung wurde im Vakuum-

exsiccator zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ccm warmem absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Abdunsten des Alkohols wurden 0,5 g Sirup, und aus diesem mit konz. Salpetersäure 0,35 g Harnstoffnitrat vom Zersetzungsp. 156—158° erhalten.

Der vom Alkohol nicht gelöste Teil wog 1,6 g und stellte ein Gemisch des Körpers  $C_5H_{13}N_5O_5$  und eines amorphen Produktes dar. Zur Trennung wurde er in 30 ccm heißen Wassers gelöst, und absoluter Alkohol bis zur starken Trübung zugesetzt. Beim Erkalten schied sich der größte Teil des vorher amorphen Produktes in kleinen verfilzten Nadeln aus, die zuerst mit 50prozentigem, dann mit 96prozentigem Alkohol gewaschen wurden. Ihre Menge betrug 0,2 g. Durch Umlösen aus Wasser wurden lange glasglänzende Prismen erhalten, die durch den Zersetzungsp. 246—248° und ihre Reaktionen als oxalsaures Ammon erkannt wurden.

Aus dem wäßrig-alkoholischen Filtrat vom Ammonoxalat krystallisierte beim Eindunsten der Körper  $C_5H_{13}N_5O_5$  bereits ziemlich rein aus. Erhalten wurden 1,3 g, welche nach einmaligem Umlösen aus Wasser einen Zersetzungspunkt von 180—182° zeigten.

I. 0,2830 g gaben 0,2817  $CO_2$  und 0,1554  $H_2O$ .

II. 0,2041 g „ 54,85 ccm Stickgas bei 12° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_{13}N_5O_5$	Gef.	
		I	II
C	26,91	27,15	—
H	5,83	6,14	—
N	31,39	—	31,49

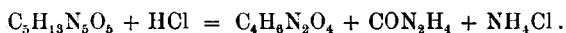
Der Körper  $C_5H_{13}N_5O_5$  ist leicht löslich in kaltem Wasser und krystallisiert daraus in anscheinend monoklinen sechseitigen Prismen. Die mikroskopische Untersuchung läßt vorherrschend rhombische Flächen mit parallel und senkrecht zur Längsrichtung erfolgreicher Auslöschung erkennen.

Auch aus 30 prozentigem Alkohol läßt er sich gut umkrystallisieren, in absolutem ist er sehr wenig, in Äther unlöslich.



Die wäßrige Lösung reagiert neutral; verdünnte Kalilauge bewirkt bereits in der Kälte starke Ammoniakentwicklung. Silbernitrat fällt einen weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser in seidenglänzenden Blättchen krystallisiert. Das Salz schwärzt sich bei  $190^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $204^{\circ}$ , ohne zu schmelzen. Chlorcalcium gibt weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung; bei Gegenwart von Ammoniak entsteht ein voluminöser Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen verschwindet; beim Kochen fällt in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat aus (Oxalursäurereaktion).

Wird die Lösung des Körpers mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich in nahezu der berechneten Menge *Methyloxalursäure* ab.



1 g wurde in 5 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt. Erhalten wurden 0,6 g = 91 Proz. der berechneten 0,66 g Methyloxalursäure. Die Säure zersetzte sich bei  $188\text{--}190^{\circ}$ , gab die Oxalursäurereaktion und krystallisierte aus heißem Wasser in langgestreckten, an beiden Enden unter einem Winkel von  $64^{\circ}$  abgeschnittenen Blättchen. Die im stumpfen Winkel gelegene Auslöschungsrichtung bildete mit der Längsrichtung einen Winkel von  $25\text{--}27^{\circ}$ . Breusing<sup>1)</sup> fand  $64^{\circ}$  und  $26^{\circ}$ .

I. 0,1617 g gaben 0,1940  $\text{CO}_2$  und 0,0618  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1417 g „ 23,5 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  u. 764 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	I	II
C	32,88	32,72	—
H	4,11	4,28	—
N	19,18	—	19,25

Das im Vakuum eingedunstete Filtrat gab an absoluten Alkohol einen Sirup ab, aus dem durch konz. Salpetersäure 0,25 g Harnstoffnitrat vom Zersetzungspunkt  $153\text{--}155^{\circ}$  gewonnen wurden.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 323, 167 (1902).

Der Versuch, den Körper  $C_5H_{13}N_5O_5$  aus Methyl-oxalursäure, Ammoniak und Harnstoff darzustellen, lieferte nur *methyloxalursäures Ammon*.

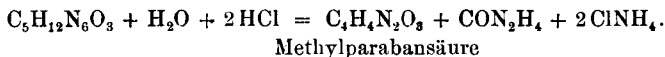
0,8 g Methyloxalursäure wurden, in wenig Wasser suspendiert, mit 0,4 g Harnstoff (berechnet 0,33 g) und einigen Tropfen Ammoniak bis zur Lösung versetzt. Beim Verdunsten schieden sich 0,8 g methyloxalursäures Ammon vom Zersetzungsp.  $210-212^\circ$  aus. Das Salz krystallisierte in makroskopischen wasserhellen Prismen. Unter dem Mikroskop wurden neben langgestreckten sechsseitigen auch rhombische Flächen beobachtet, beide mit parallel und senkrecht zur Längsrichtung erfolgender Auslöschung.

I. 0,1846 g gaben 0,1986  $CO_2$  und 0,0932  $H_2O$ .

II. 0,1565 g „ 35,2 ccm Stickgas bei  $16^\circ$  u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_9N_3O_4$	Gef.	
		I	II
<b>C</b>	29,45	29,34	—
<b>H</b>	5,52	5,65	—
<b>N</b>	25,77	—	25,89

*Zersetzung des Körpers  $C_5H_{12}N_6O_3$  durch Salzsäure.*



4 g der Verbindung wurden mit 10 ccm 10 prozentiger Salzsäure  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade erwärmt, die klare Lösung im Vakuumexsiccator eingetrocknet und der Rückstand im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterließ 2,1 g Krystalle = 83,75 Proz. der für Methylparabansäure berechneten 2,51 g. Durch mehrmaliges Umlösen aus Wasser wurden dünne langgestreckte sechsseitige Tafeln erhalten, deren Seiten Winkel von  $60^\circ$  bildeten. Die Auslöschung erfolgte parallel und senkrecht zur Längserstreckung. Der Schmelzpunkt lag bei  $153-155^\circ$ . Das Gemisch mit aus Theobromin hergestellter *Methylparabansäure* vom Schmelzp.  $152-154^\circ$  schmolz bei derselben Temperatur. Die mit Chlorcalcium

und Ammoniak versetzte Lösung gab erst beim Kochen eine Fällung von Calciumoxalat.

I. 0,1592 g gaben 0,2187 CO<sub>2</sub> und 0,0469 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1166 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 17° u. 746 mm Druck.

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	
		I	II
C	37,50	37,47	—
H	3,13	3,30	—
N	21,88	—	21,96

*Zersetzung des Körpers C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> durch Kalilauge.*

In kalter verdünnter Kalilauge löst sich der Körper C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> nur sehr langsam; bei längerem Kochen wird er unter Bildung von Oxalsäure und Ammoniak völlig zersetzt. Erhitzt man nur bis zur Lösung, so gelingt es neben Harnstoff und oxalsaurem Ammon ein schwer lösliches Produkt zu isolieren, dessen Natur noch nicht sicher erkannt ist.

4 g des Körpers C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> wurden in 10 ccm 2fach-n-Kalilauge auf dem Wasserbade gelöst und sofort abgekühlt. Die Lösung schied beim Neutralisieren mit 10prozentiger Schwefelsäure 1,15 g Krystalle A ab, die sich oberhalb 170° bräunten und bei 185—190° zersetzten. Die Analysen zweier Präparate des aus Wasser umkrystallisierten Produktes gaben annähernd auf die Formel C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> stimmende, die eines dritten jedoch stark davon abweichende Werte.

I. 0,1356 g gaben 0,1590 CO<sub>2</sub> und 0,0640 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1081 g „ 31,1 ccm Stickgas bei 19° u. 758 mm Druck.

III. 0,1230 g „ 0,1300 CO<sub>2</sub> und 0,0641 H<sub>2</sub>O.

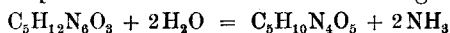
IV. 0,1360 g „ 31,0 ccm Stickgas bei 15° u. 750 mm Druck.

V. 0,1502 g „ 0,1567 CO<sub>2</sub> und 0,0751 H<sub>2</sub>O.

VI. 0,1478 g „ 34,6 ccm Stickgas bei 17° u. 764 mm Druck.

	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	Gef.					
		I	II	III	IV	V	VI
C	29,13	31,97	—	28,82	—	28,45	—
H	4,85	5,28	—	5,83	—	5,59	—
N	27,18	—	32,95	—	26,21	—	27,11

Der Körper könnte nach der Gleichung



entstanden sein; möglicherweise liegt die dem oben beschriebenen Ammonsalz  $C_5H_{13}N_5O_5$  entsprechende Säure vor.

Bei schnellem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser kommt der Körper in dünnen filzigen Nadelchen heraus, welche unter einem Winkel von etwa  $30^\circ$  schief auslöschen, doch tritt stets teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein. Von 1,15 g wurden 0,6 g wiedergewonnen; aus dem Filtrat konnten 0,15 g methyl-oxalursäures Ammon isoliert und durch den Zersetzungspunkt  $211-213^\circ$ , Oxalursäurereaktion und Überführung in Methyloxalursäure gekennzeichnet werden.

Die Lösung *B* wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht. Durch Ausziehen des Rückstandes mit warmem absolutem Alkohol wurden 2,3 g Sirup erhalten, der mit konz. Salpetersäure 1,7 g Harnstoffnitrat vom Zersetzungsp.  $153-155^\circ$  gab. Aus dem Nitrat wurden 0,6 g Harnstoff, Schmelzp.  $131-133^\circ$ , abgeschieden. Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil gab an heißen 75 prozentigen Alkohol geringe Mengen von oxalsaurem Ammon ab.

#### *Verarbeitung der Mutterlaugen.*

Die Lösungen, aus denen sich der bei der Oxydation der 7-Methylharnsäure gebildete Körper  $C_5H_{12}N_6O_3$  abgeschieden hatte, wurden auf dem Wasserbade eingeeengt und im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht. Der Rückstand bestand vorwiegend aus Ferrocyankalium.

280 g Rückstände, welche bei der Oxydation von 50 g Methylharnsäure mit 1 At. Sauerstoff erhalten waren, wurden fein zerrieben und dreimal mit je 250 ccm 95 prozentigem Alkohol ausgekocht, wobei sich starker Geruch nach Ammoniak bemerklich machte. Nach dem Verdunsten der Lösungen hinterblieben 40,3 g einer dickflüssigen Masse, aus der sich bei längerem Stehen 13,1 g Krystalle abschieden; der Rest bestand aus Sirup.

Die Krystalle wurden in 50 ccm heißen Wassers unter Zusatz von Tierkohle gelöst. Beim Erkalten kry-

stallisierten 1,8 g  $\beta$ -Methylallantoin aus. Die bei 222 bis 224° schmelzenden Krystalle zeigten die Form prismatischer, schräg abgeschnittener Stäbchen und parallel und senkrecht zur Längsrichtung erfolgende Auslöschung.

I. 0,1890 g, wasserfrei, gaben 0,2411 CO<sub>2</sub> und 0,0778 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2158 g, krystallwasserhaltig, gaben 53,8 ccm Stickgas bei 5° und 742 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	I	II
C	34,88	—	34,79	—
H	4,65	—	4,61	—
N	—	29,47	—	29,68

Aus dem Filtrat vom Methylallantoin wurden der Körper C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> und das amorphe Produkt gewonnen, welche, wie weiter oben beschrieben, auch beim Kochen des Körpers C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> mit Wasser entstehen und in der dort angegebenen Weise getrennt wurden.

Von dem Körper C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> wurden 9,9 g erhalten und durch den bei 180—182° liegenden Zersetzungspunkt, die krystallographischen Eigenschaften, das Verhalten gegen Reagenzien und die Analyse gekennzeichnet.

I. 0,1770 g gaben 0,1748 CO<sub>2</sub> und 0,0955 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1854 g „ 50,0 ccm Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>		I	II
C	26,91	—	26,93	—
H	5,83	—	6,04	—
N	31,39	—	—	31,55

Von dem amorphen Produkte wurden stets nur geringe Mengen gefunden, doch wurde schließlich soviel gesammelt, daß das beim Umkrystallisieren aus Wasser entstehende *Ammonoxalat* vom Schmelzp. 246—248° analysiert werden konnte.

I. 0,1656 g gaben 0,1022 CO<sub>2</sub> und 0,1083 H<sub>2</sub>O.

II. 0,0972 g „ 16,9 ccm Stickstoff bei 19° u. 762 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		I	II
C	16,90	—	16,83	—
H	7,04	—	7,32	—
N	19,72	—	—	19,94

Die Verarbeitung der Rückstände aus den mit  $1\frac{1}{2}$  — 2 Atomen Sauerstoff angestellten Oxydationsversuchen ergab nur insofern ein anderes Resultat, als hier kein  $\beta$ -Methylallantoin erhalten wurde.

380 g Rückstände aus 11 Versuchen mit je 5 g 7-Methylharnsäure gaben an Alkohol 60 g ab. Daraus krystallisierten nach einiger Zeit 23 g des Körpers  $C_5H_{13}N_5O_5$ , stark verunreinigt durch Berlinerblau. Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser schmolz der Körper unter Zersetzung bei  $180$ — $182^\circ$ ; auch die sonstigen Eigenschaften erwiesen seine Identität.

Auch hier blieben große Mengen von nicht krystallisierendem Sirup. Außer Ammoniak, Oxalsäure und sehr viel Harnstoff konnten keine einheitlichen Produkte daraus abgeschieden werden.

Nur einmal wurde aus 11 g eines Sirups, der bei der Oxydation mit 1 Atom Sauerstoff entstanden war und der die krystallisierbaren Substanzen noch enthielt, durch Zusatz einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser ein schwer lösliches Natronsalz erhalten, welches aus heißem Wasser in knolligen Aggregaten krystallisierte. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 3,5 g.

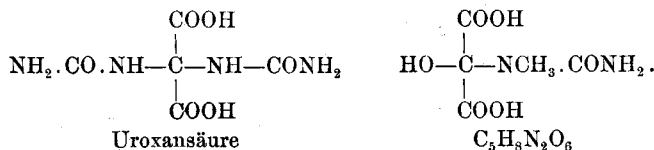
I. 0,2390 g gaben 0,2232  $CO_2$  und 0,0573  $H_2O$ .

II. 0,1772 g „ 18,0 ccm Stickstoff bei  $12^\circ$  u. 744 mm Druck.

III. 0,1357 g „ 0,0848  $Na_2SO_4$ .

	Ber. für	Gef.		
	$C_5H_8N_2O_6Na_2$	I	II	III
C	25,43	25,47	—	—
H	2,54	2,68	—	—
N	11,87	—	11,75	—
Na	19,49	—	—	20,24

Möglicherweise handelte es sich um das Natronsalz einer der Uroxansäure ähnlich zusammengesetzten Säure.



*Oxydation der 3-Methylharnsäure.*

Die Oxydation der 3-Methylharnsäure war deshalb viel schwieriger durchzuführen, weil die Säure mit Ammoniakwasser eine zähe Gallerte bildete, die eine gleichmäßige Mischung mit dem Oxydationsmittel nicht zuließ. Schließlich bewährte sich folgendes Verfahren.

5 g 3-Methylharnsäure wurden in einer Lösung von 18 Ferricyankalium (entsprechend 1 Atom O) in 50 g Wasser suspendiert; die Mischung wurde nach und nach in 50 ccm 24 prozentigen Ammoniakwassers unter Eiskühlung eingetragen. Die Oxydation ging fast augenblicklich unter Abscheidung von Ferrocyanalkalium vor sich. Die vom Blutlaugensalz getrennte Lösung gab beim Einengen im Vakuumexsiccator bis zur beginnenden Krystallisation von Ferrocyanalkalium nur 0,1 g des Körpers  $C_5H_{12}N_6O_3$ . Auch aus dem ursprünglich ausgefallenen Blutlaugensalz konnte kein Oxydationsprodukt isoliert werden. Methylharnsäure war nicht mehr vorhanden.

Bessere Ergebnisse wurden erzielt, als 5 g Methylharnsäure mit 36 g Ferricyankalium (entsprechend 2 At. O) in 100 ccm Wasser und 75 ccm 24 prozentigen Ammoniaks in der angegebenen Weise oxydiert wurden. Zur möglichst vollständigen Abscheidung des Ferrocyanalkaliums wurde die Lösung nach beendeter Oxydation in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und nach dem Filtrieren im Vakuumexsiccator verdunstet. Dabei schieden sich 0,9 g des Körpers  $C_5H_{12}N_6O_3$  vom Zersetzungspunkt  $179-181^\circ$  aus; aus Wasser umkrystallisiert, zersetzte die Substanz sich bei  $183-186^\circ$ .

I. 0,1619 g gaben 0,1719  $CO_2$  und 0,0880  $H_2O$ .

II. 0,1286 g „ 45,6 ccm Stickstoff bei  $14^\circ$  u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_{12}N_6O_3$	Gef.	
		I	II
C	29,48	28,96	—
H	5,90	6,08	—
N	41,18	—	41,29

Der Körper zeigte dieselbe Krystallform und dieselben optischen Eigenschaften, wie die aus 7-Methylharnsäure dargestellte Verbindung von gleicher Zusammensetzung. Das Gemisch der beiden Körper zersetzte sich bei  $184^{\circ}$ , während der Zersetzungspunkt durch andere Stoffe stark beeinflusst wurde. Z. B. drückte methyloxalursäures Ammon (Zersetzungspunkt  $210\text{--}212^{\circ}$ ) den Zersetzungspunkt auf  $160\text{--}165^{\circ}$ , Methyloxalursäure (Zersetzungspunkt  $190\text{--}192^{\circ}$ ) auf  $145\text{--}150^{\circ}$ , der Körper  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5$  (Zersetzungspunkt  $180^{\circ}$ ) auf  $150\text{--}153^{\circ}$  herab. Ferner gab die aus 3-Methylharnsäure erhaltene Verbindung dieselben Spaltungsprodukte wie die aus 7-Methylharnsäure dargestellte. 1,3 g wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 25 ccm Wasser gekocht; die Lösung wurde in der oben beschriebenen Weise verarbeitet. Erhalten wurden 0,3 g Harnstoffnitrat vom Zersetzungspunkt  $153\text{--}155^{\circ}$ , ferner 0,2 g Ammonoxalat, welches durch Krystallform, Zersetzungspunkt  $251^{\circ}$ , Reaktionen und eine Stickstoffbestimmung — gefunden 20,15 Proz., berechnet 19,72 Proz. — identifiziert wurde, und 0,4 g des Körpers  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5$ . Dieser zersetzte sich, wie das Produkt aus 7-Methylharnsäure bei  $179\text{--}181^{\circ}$ , mit diesem gemischt bei derselben Temperatur. Krystallform und optische Eigenschaften beider ließen keine Unterschiede erkennen. Beim Versetzen mit Salzsäure gab der Körper Methyloxalursäure vom Zersetzungspunkt  $189\text{--}191^{\circ}$  und den sonstigen charakteristischen, chemischen und krystallographischen Eigenschaften, mit Silbernitrat das oben beschriebene in Blättchen krystallisierende Silbersalz.

An der Identität der beiden Körper  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$  ist demnach wohl nicht zu zweifeln. Die Entstehung geringer Mengen des Körpers aus 3-Methylharnsäure hätte nun vielleicht durch eine Verunreinigung der verwendeten Präparate durch 7-Methylharnsäure erklärt werden können. Da aber aus 5 g 7-Methylharnsäure höchstens 1,7 g des Körpers  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$  erhalten wurden, so wären zur Bildung der aus 5 g 3-Methylharnsäure gewonnenen



0,9 g mindestens 2,7 g 7-Methylharnsäure erforderlich gewesen. Eine auch nur annähernd so große Verunreinigung ist aber ganz ausgeschlossen, da, wie oben erwähnt, die verwendete 3-Methylharnsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur  $\alpha$ -Methylallantoin gab.

### *Verarbeitung der Mutterlaugen.*

Die bei der Oxydation der 3-Methylharnsäure erhaltenen Filtrate von der Verbindung  $C_5H_{12}N_6O_3$  wurden ebenso wie die aus der isomeren Säure erhaltenen verarbeitet. Aus 15 g 3-Methylharnsäure wurden 9 g Sirup gewonnen, aus dem sich bei längerem Stehen 3,6 g Krystalle abschieden. In dem nicht krystallisierenden Teil war viel Harnstoff enthalten. Beim Umlösen des krystallisierten Teils aus heißem Wasser fielen zunächst 2,6 g eines ziemlich schwer löslichen Körpers aus, das Filtrat lieferte 0,2 g der reinen Verbindung  $C_5H_{13}N_5O_5$ , welche den Zersetzungspunkt  $180-182^\circ$  und alle sonstigen Eigenschaften dieses Körpers zeigten.

Der schwerlösliche Körper krystallisierte in farblosen, zu Büscheln vereinigten Blättchen, die unter einem Winkel von etwa  $20^\circ$  gegen die Längsrichtung auslöschten. Er zersetzte sich bei  $242-244^\circ$  und gab die Reaktion auf Oxalursäure, aber nicht auf Oxalsäure. Mit Kalilauge gab er schon in der Kälte Ammoniak ab.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_4H_{10}N_4O_6$ .

I. 0,1123 g gaben 0,0945  $CO_2$  und 0,0479  $H_2O$ .

II. 0,1135 g „ 27,0 ccm Stickstoff bei  $22^\circ$  und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_{10}N_4O_6$	Gef.	
		I	II
C	22,86	22,95	—
H	4,76	4,77	—
N	26,67	—	26,67

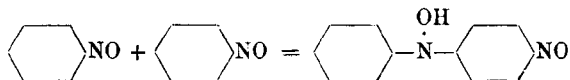
Da die Ausbeuten immer äußerst gering waren, konnte die Konstitution des Körpers nicht ermittelt werden; parabansaurer oder oxalursaurer Harnstoff mit 2 oder 1 Mol. Wasser liegen jedenfalls nicht vor, da diese Körper ganz andere Eigenschaften besitzen.

# Über das Verhalten einiger parasubstituierter Nitrosobenzole gegen konz. Schwefelsäure;

von *Eug. Bamberger* und *W. Ham.*

(Eingelaufen am 2. Mai 1911.)

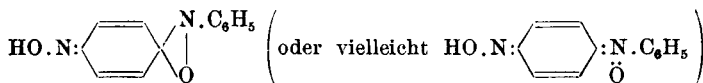
Nitrosobenzol polymerisiert<sup>1)</sup> sich unter der Einwirkung konz. Schwefelsäure gemäß der Gleichung:



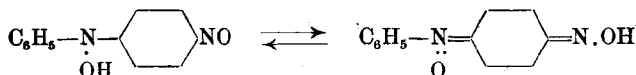
zu p-Nitrosodiphenylhydroxylamin<sup>2)</sup>, zeigt also auch unter

<sup>1)</sup> Bamberger, Büsdorf und Sand, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1513 (1898).

<sup>2)</sup> Wieland und Gambarjan (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3036 [1906]) weisen diesem selbst zwar ebenfalls obige Formel zu, leiten seine Salze und Ester aber vom Tautomerem



ab. Ich habe mich nur mit der freien Verbindung befaßt und zu dieser Frage keine Stellung genommen, füge aber nachträglich hinzu, daß ich eine Tautomerie



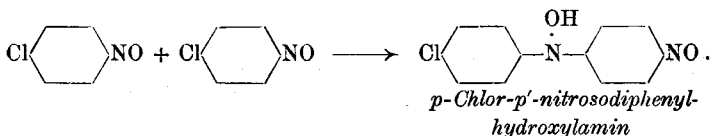
für wahrscheinlich halte — schon deshalb, weil die alkalischen Lösungen des Nitrosodiphenylhydroxylamins intensiv gefärbt sind. — Nach Wieland ist es „höchst auffallend, daß die Substitution durch zwei Phenylgruppen dem Hydroxylwasserstoffatom im Hydroxylamin ausgesprochene Ionisationsfähigkeit, dem Molekül den Charakter einer Säure verleihen soll“. Ich finde darin nichts Auffallendes; zeigt doch bereits Monophenylhydroxylamin neben seinen schwach basischen zugleich (äußerst schwach) saure Eigenschaften (Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1551 [1894]; **33**, 271, 272 [1900]); Cupriacetat fällt aus seiner wäßrigen Lösung ein (noch nicht analysiertes) Kupfersalz. Ich vermute, daß das noch unentdeckte Diphenylhydroxylamin vielleicht amphoteren, sicher aber ausgesprochen sauren Charakter haben wird. Die Atomgruppe N.(OH) verleiht cyclischen Molekeln Acidität.

diesen Umständen den ihm vielfach eigenen „aldehyd-  
artigen<sup>1)</sup> Charakter“. Die gleiche Art der Polymeri-  
sation, bei der das paraständige Wasserstoffatom eine  
wesentliche Rolle spielt, findet beim o- und sehr wahr-  
scheinlich beim m-Nitrosotoluol, ferner beim o- und  
m-Bromnitrosobenzol statt.<sup>2)</sup>

Was geschieht, wenn jenes Wasserstoffatom des  
Nitrosobenzols ersetzt ist?

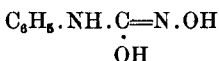
Wir beantworten diese Frage zunächst für den  
Fall, daß der Substituent ein Halogenatom ist.

Alsdann wird er — wenigstens zum Teil — elimi-  
niert und die „Parakondensation“ vollzieht sich, als  
stünde kein Hindernis im Wege. Daher erhält man aus  
p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure eine dem  
p-Nitrosodiphenylhydroxylamin  $C_{12}H_{10}N_2O_2$  in chemischer  
und physikalischer Beziehung auffallend gleichende  
Säure von der Formel  $C_{12}H_9ClN_2O_2$ , die durch Reduktions-  
mittel in eine den p-Aminodiphenylamintypus in jedem  
Zug verratende Base  $C_{12}H_{11}ClN_2$  übergeführt wird. Die  
Wirkung der Schwefelsäure entspricht den Symbolen:



Wie die Ausstoßung des einen Halogenatoms vor

Siehe z. B. Knorr, diese Annalen **236**, 302 (1886); Nietzki und  
Braunschweig, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3381 (1894); E. Fischer,  
ebenda **29**, 2062 (1896); Zincke und Schwarz, diese Annalen **311**,  
332 (1900); Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**,  
4016 (1901); **35**, 1886 (1902).  $C_6H_5.NH.CO.NH(OH)$  ist eine Säure  
(diese Annalen **263**, 264 [1891]), der allerdings vielleicht die Formel  
einer Hydroxamsäure



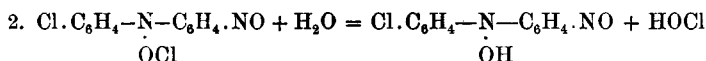
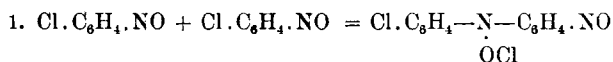
zukommt.

Bamberger.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1517 (1898); **35**, 732 (1902).

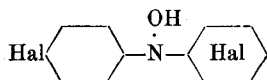
<sup>2)</sup> Wir überzeugten uns, daß p-Chlornitrosobenzol (z. B. in Pyridin-  
lösung durch Chlorkalk) zu p-Chlornitrobenzol oxydiert werden kann.

sich geht, bleibt dahingestellt; sicher ist, daß Chlorwasserstoff und p-Chlornitrobenzol entsteht — letzteres in so winziger Menge, daß, wenn überhaupt Reaktionen wie die folgenden:



stattfinden, sie quantitativ — soweit es sich um den dritten Vorgang handelt — keine Berücksichtigung verdienen. Wir vermuten, daß sich die in den zwei ersten Gleichungen ausgedrückten Reaktionen abspielen und die unterchlorige Säure teils zu Chlorierungen<sup>1)</sup> verbraucht, teils zu Salzsäure reduziert wird, wobei ihr Sauerstoffatom für Oxydationszwecke undefinierbarer Art (Bildung harziger Stoffe<sup>1)</sup>) verwendet wird. Wichtig für diese Erklärung ist, daß ein nur verhältnismäßig kleiner Teil des freiwerdenden Chlorwasserstoffs aus p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure *direkt* entsteht; die Hauptmenge wird erst beim Eintragen der primären Reaktionsprodukte in Wasser erzeugt.<sup>1)</sup>

Analog dem p-Chlornitrosobenzol verhalten sich die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen — nur daß aus diesen neben monohalogenierten zugleich dihalogenierte<sup>2)</sup> Nitrosodiphenylhydroxylamine

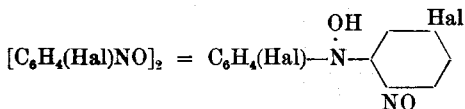


entstehen; da die Eigenschaften beider Körperklassen sehr ähnlich sind, gelang es nicht, die dihalogenierten von den letzten Resten der monohalogenierten zu befreien.

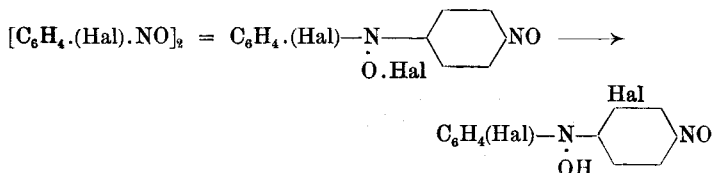
<sup>1)</sup> S. den experimentellen Teil. Aus einem Teil HOCl mag auch Chlorsäure entstehen.

<sup>2)</sup> Vielleicht entsteht auch etwas Dichlornitrosodiphenylhydroxylamin. S. experimenteller Teil.

Es wurde nicht ermittelt, ob die zu ersteren führende Reaktion nach I:



oder, was uns wahrscheinlicher dünkt<sup>1)</sup>, nach II:

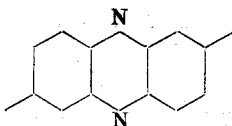


oder sonstwie verläuft.

Die bisher besprochenen Vorgänge stehen weder qualitativ noch quantitativ im Vordergrund des Interesses. Hauptprodukte<sup>2)</sup> der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf p-Halogennitrosobenzole sind Stoffe, die sich nach der Gleichung:



bilden und — im Gegensatz zu den bisher erwähnten — nicht in Alkalien löslich sind. In Zusammensetzung und Eigenschaften stehen sie zu den (dihalogenierten) Phenazinen



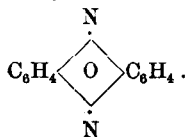
in nächster Beziehung, in die sie sich durch Reduktionsmittel leicht überführen lassen.

Die Substanzen von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}(\text{Hal})_2$  sind als Produkte einer „Orthokondensation“ und zwar als

<sup>1)</sup> Es gelang uns nämlich nicht, das später (S. 113) erwähnte Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin durch (24 stündige) Digestion mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in Dibromphenazin-N-oxyl überzuführen (s. nächste Seite). Freilich standen uns zu diesem Versuch nur winzige Mengen zur Verfügung.

<sup>2)</sup> Diese Bezeichnung gilt wenigstens für die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf p-Chlor- und p-Jodnitrosobenzol.

*dihalogenierte Phenazin-N-oxyde* erkannt worden. Sie zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit dem von Wohl und Aue<sup>1)</sup> (durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und Natron) dargestellten Phenazin-N-oxyd



Den strengen Beweis dafür, daß sie zur selben Körperklasse gehören, sehen wir in der Tatsache, daß durch Erhitzen eines Gemisches von p-Chlornitrobenzol, p-Chloranilin und Natriumhydroxyd eine Substanz erhalten wird, die mit dem aus p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure entstehenden Dichlorphenazin-N-oxyd identisch ist.

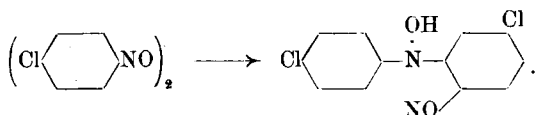
Ein analoges Resultat ergab sich analytisch und synthetisch<sup>2)</sup> bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen.

Wohl und Aue haben nicht nur die Konstitution der Phenazin-N-oxyde sicher<sup>3)</sup> festgestellt, sondern auch die Art ihrer Entstehung in überzeugender Weise erklärt. Die neue, in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Bildungsweise (zugleich, wenn es sich um p-halogenierte oder p-methylierte Phenazinoxide handelt, die geeignetste Darstellungsmethode) darf, wenn es dessen überhaupt bedürfte, als Bestätigung der Wohlschen Erklärung gelten. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf p-Halogennitrosobenzole handelt es sich um so einfache und durchsichtige Verhältnisse, daß für ihre Deutung kein weiter Spielraum bleibt: das p-Chlornitrosobenzol z. B. kondensiert sich in Ermangelung eines para-ständigen Wasserstoffatoms mit dem ortho-ständigen eines zweiten Moleküls:

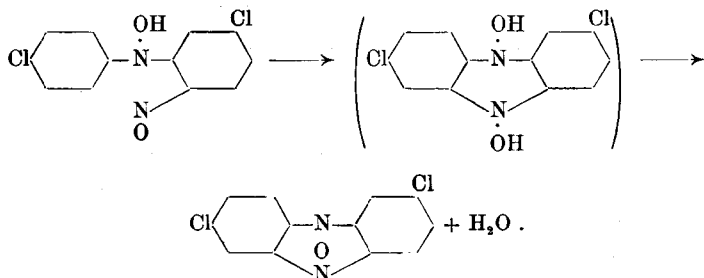
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2442 (1901); Wohl ebenda **36**, 4135 (1903).

<sup>2)</sup> Nur die Synthese des Dijodphenazin-N-oxydes wurde nicht ausgeführt.

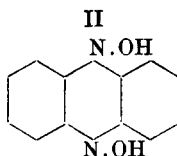
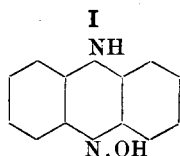
<sup>3)</sup> Vgl. S. 88, Note 2.



Dabei entsteht ein o-nitrosiertes Dichlordiphenylhydroxylamin, das durch Selbstkondensation in zweifach gechlortes Phenazindihydroxyd bzw. dessen Anhydrid übergeht:



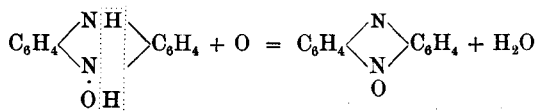
Die von Wohl und Aue (I) bzw. von uns (II) angenommenen, bisher hypothetischen Zwischenprodukte:



sind analog; es ist ersichtlich, daß die Überführung von I in Phenazin-N-oxd die Mitwirkung eines Oxydationsmittels (Nitrobenzol) notwendig macht (Wohl und Aue), während dies in unserem Falle nicht erforderlich ist.

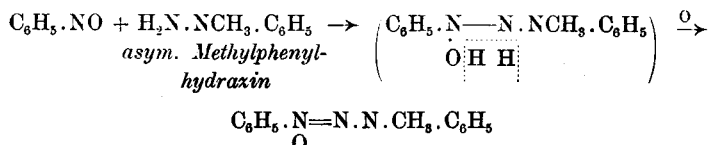
Von II wird noch (beim Dimethylphenazinoxid) die Rede sein.

Daß wir mit Wohl und Aues Erklärung der Oxydation von I zu Phenazin-N-oxd übereinstimmen,



geht schon daraus hervor, daß der eine von uns<sup>1)</sup> bereits früher auf anderm Gebiet die gleichartige, oxydative Umwandlung einer Gruppe (N.OH)(NH) in  $\begin{pmatrix} \text{N} & \text{N} \\ & \text{O} \end{pmatrix}$

(indirekt) dargetan hat:



*asym. Methylphenyl-  
hydrazin*

*N-Oxyd des Phenylaxomethylanilids<sup>2)</sup>*

Weitere, bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf p-Halogennitrosobenzole sich bildende Stoffe sind im experimentellen Teil erwähnt; wir verweisen hier nur auf zwei derselben, die dem Ausgangsmaterial (Chlor- bzw. Bromnitrosobenzol) isomer zu sein *scheinen* und wegen Substanzmangel nicht untersucht werden konnten.<sup>3)</sup>

Wie bei der größeren Haftfestigkeit des Methyls zu erwarten war, unterscheidet sich die Einwirkung konz.

<sup>1)</sup> Bamberger und Stiegelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3555 (1899).

<sup>2)</sup> Die Stellung des Sauerstoffatoms ist hier ebensowenig bestimmt wie bei den Phenazin-N-oxyden. Bei den N-Oxyden der Arylazoanilide (Diazoaminooxyden) (Nomenklatur a. a. O. 3555) findet ebenfalls neben der Abspaltung von Wasserstoff zugleich diejenige von Wasser statt, d. h. es bilden sich nebenher Arylazoanilide (Diazoaminokörper) — gerade so, wie bei der Reaktion von Wohl und Aue neben Phenazin-N-oxyden Phenazine entstehen.

Auch bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf p-Halogennitrosobenzole entstehen Halogenphenazine neben ihren N-Oxyden; vgl. den experim. Teil, s. dort auch über andere Nebenprodukte.

An dieser Stelle darf auch an die Oxydation des  $\beta$ -Dibenzylhydroxylamins zu Benzylisobenzaldoxim

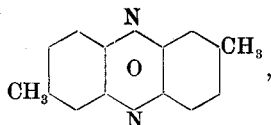


erinnert werden. Vgl. Behrend und Leuchs, diese Annalen **257**, 222 (1890).

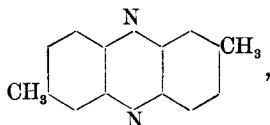
<sup>3)</sup> Vgl. S. 100 und 109.



Schwefelsäure auf *p*-methylierte Nitrosobenzole<sup>1)</sup> insofern von der auf *p*-halogenierte, als aus ersteren keine nitro-  
sierten Diphenylhydroxylamine entstehen, die Para-  
kondensation also ausbleibt. Dagegen beteiligen sich  
auch in diesem Falle die zur Nitrosogruppe in Ortho-  
stellung befindlichen Wasserstoffatome, denn konz.  
Schwefelsäure verwandelt *p*-Nitrosotoluol in ein di-  
methyliertes Phenazin-N-oxyd



dessen Struktur sich auch ohne besondere Versuche aus  
der Entstehungsart und den chemischen und physikali-  
schen Eigenschaften ergibt; diese stimmen in auffallender  
Weise mit denen des Phenazin-N-oxyds überein. Neben  
dem Dimethylphenazin-N-oxyd bildet sich aus *p*-Nitroso-  
toluol (abgesehen von *p*-Azoxy-, *p*-Nitrotoluol und anderen  
Stoffen unaufgeklärter Natur) Dimethylphenazin

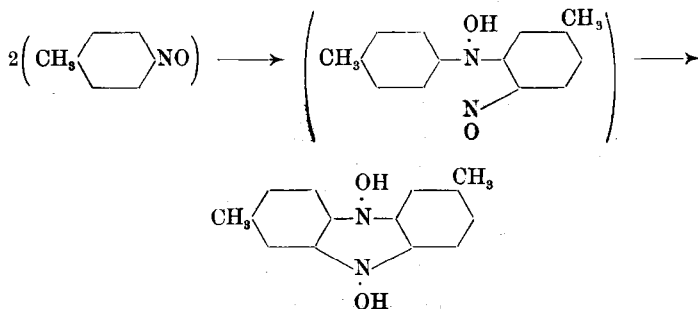


das wir außerdem durch Reduktion seines N-Oxyds dar-  
stellten; es zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit Phenazin.

Übrigens führt auch die Reaktion zwischen *p*-Nitroso-  
toluol und konz. Schwefelsäure zu einem alkalilöslichen  
Stoff: beim Auslaugen des unmittelbaren Einwirkungs-  
produkts mit verdünnter Natronlauge erhält man ein  
gelbbraunes Extrakt, das, wie schon die Farbe zeigt,  
frei von (dimethyliertem) Nitrosodiphenylhydroxylamin  
ist und die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, die ge-  
löste Substanz ohne äußeren Anstoß im Verlauf weniger

<sup>1)</sup> Oder richtiger *p*-Nitrosotoluol, denn wir haben nur dieses  
untersucht.

Minuten oder noch schneller — unter gleichzeitigem Verblässen — in Form hellgelber Flocken abzusondern. Diese Flocken sind reines, in Alkalien unlösliches Dimethylphenazin-N-oxyd. Im ursprünglichen Reaktionsprodukt befindet sich also eine Säure, die von Ätzlauge in kürzester Zeit in Dimethylphenazin-N-oxyd umgewandelt wird. Wir vermuten in ihr das oben (S. 87) als Zwischenprodukt bei der Bildung von Phenazin-N-oxyden aus p-substituierten Nitrosobenzolen angenommene Phenazindihydroxyd<sup>1)</sup>:



waren aber leider nicht mehr in der Lage, diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die Synthese des Dimethylphenazin-N-oxyds nach der Methode von Wohl und Aue (aus p-Nitrotoluol, p-Toluidin und Natriumhydroxyd) ist uns nicht gelungen. Herr Wohl, den wir darüber befragten, teilte uns freundlichst mit, daß eine ganze Reihe aromatischer Basen von seinem Mitarbeiter Aue vergeblich mit Nitrobenzol, m- und p-Nitrotoluol usw. zu Phenazin-N-oxyden zu kondensieren versucht worden sei, unser Mißerfolg also nichts Auffälliges habe.

<sup>1)</sup> Das sich vielleicht mittelst eisessigsäurem Hydroperoxyd aus (dimethyliertem) Phenazin darstellen läßt, vgl. S. 121.

## Experimenteller Teil.<sup>1)</sup>

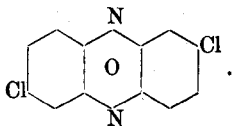
### p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure.

12,5 g p-Chlornitrosobenzol werden in 50 ccm lauwarmem Eisessig gelöst und langsam unter stetigem Umrühren in 62 ccm reine konz. Schwefelsäure eingetragen, deren Temperatur durch Kühlung mit Eiswasser dauernd auf 20—24° gehalten wird; nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen wird auf Eis gegossen. Nachdem noch zwei weitere Portionen zu 12,5 g und zu 10 g (insgesamt also 35 g) in gleicher Weise behandelt sind, wird der gesamte, krystallinische, rotbraune Niederschlag filtriert. Die vereinigten dunkelroten Mutterlaugen enthalten nicht weniger als 5,2 g schwarze, harzige, zum Teil in Ammoniak lösliche Stoffe, von denen einer beim Erhitzen auf dem Wasserbad in seidenglänzenden Nadeln absublimiert.<sup>2)</sup>

Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag mit 200 ccm doppeltnormaler Natronlauge fein verrieben, filtriert, mit Lauge und dann mit Wasser gewaschen (Filtrat F); sein Gewicht geht von 22,7 g auf 17,2 g zurück, wenn er mit 300 ccm Alkohol ausgekocht und die Lösung (L) heiß filtriert wird.

Der orangebraune, bei 215—220° schmelzende Filterrückstand ist nach zweimaliger Krystallisation aus siedendem Eisessig rein; unter Berücksichtigung der aus den essigsäuren Mutterlaugen wiedergewonnenen Anteile erhält man 16 g. Diese Krystalle sind

### Dichlorphenazin-N-oxyl,



<sup>1)</sup> Ein Teil dieser Arbeit wurde erst 1910 nach dem Erscheinen der Dissertation W. Hams (Zürich, 1904) ausgeführt.

<sup>2)</sup> S. Hams Dissertation S. 63. Vielleicht befindet sich darunter auch etwas dichloriertes Nitrosodiphenylhydroxylamin.

Es bildet hell goldgelbe, seideglänzende Nadeln und schmilzt unter plötzlicher Zersetzung und Bräunung bei  $237,5\text{--}238^{\circ}$  (Vorbild  $225^{\circ}$ ), bei langsamerem Erhitzen auch niedriger, z. B. bei  $234^{\circ}$ .<sup>1)</sup>

Nach vorstehenden Angaben dargestellt, hat es eine licht orangebraune Farbe, die durch keines der von uns verwendeten Krystallisationsmittel — auch nicht durch Tierkohle — beseitigt werden kann; letztere bringt nur die grüne Fluoreszenz der eisessigsäuren Lösung zum Verschwinden. Erst durch zweimalige, je 5 stündige Behandlung mit roter, rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur (5 ccm auf 1 g) erhält man, ohne daß sich der Schmelzpunkt ändert, die dem reinen Präparat eigene, hell goldgelbe Farbe; dabei erhöht sich freilich der Stickstoffgehalt um ein geringes (partielle Nitrierung; s. die letzten Analysen).

Beim Erhitzen sublimiert ein Sprühregen gelber Nadelchen.

**Löslichkeit:** Wasser und Alkalien lösen gar nicht, Alkohol, Benzol, Toluol auch kochend schwer; Xylol und Eisessig kalt schwer, heiß leicht. Englische Schwefelsäure löst blutrot, gelbe rauchende Salpetersäure brandrot, konz. Salzsäure — letztere nicht ganz leicht — gelb; mit dieser betupft, färbt sich das Oxyd orange. Wasser fällt es aus den genannten Lösungen in schwefelgelben Flocken wieder aus.

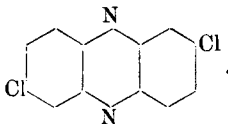
I.	0,1844 g	gaben	0,3624 $\text{CO}_2$	und	0,0391 $\text{H}_2\text{O}$ .
	0,1740 g	„	0,1854 $\text{AgCl}$ .		
II.	0,1803 g	„	0,3535 $\text{CO}_2$	und	0,0394 $\text{H}_2\text{O}$ .
	0,1964 g	„	0,2092 $\text{AgCl}$ .		
	0,1338 g	„	12,6 ccm Stickgas bei $13^{\circ}$ u. 723 mm Druck.		
III.	0,1804 g	„	0,3580 $\text{CO}_2$	und	0,0394 $\text{H}_2\text{O}$ . <sup>2)</sup>
	0,1106 g	„	10,9 ccm Stickgas bei $23^{\circ}$ u. 726 mm Druck.		
IV.	0,1781 g	„	0,3545 $\text{CO}_2$	und	0,0409 $\text{H}_2\text{O}$ .
	0,1045 g	„	10,4 ccm Stickgas bei $16^{\circ}$ u. 725 mm Druck.		

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunktsangaben aller reinen Substanzen beziehen sich auf „abgekürzte“ (Zinckesche) Thermometer.

<sup>2)</sup> Mit Bleichromat verbrannt.

	Ber. für $C_{12}H_6ON_2Cl_2$	I	II	III	IV <sup>1)</sup>
C	54,34	53,60	53,47	54,11	54,29
H	2,26	2,38	2,45	2,42	2,55
N	10,56	—	10,57	10,62	11,06
Cl	26,79	26,34	26,33	—	—

Reduktion zu Dichlorphenazin,



4 g *Dichlorphenazin-N-oxyl* werden mit rauchender Salzsäure sorgfältig vermischt und mit einer durch Erwärmen mit Zinn geklärten Lösung von 20 g Zinnchlorür in 20 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei die Suspension plötzlich unter Selbsterwärmung dunkelgrün wird; man verreibt, läßt eine halbe Stunde stehen, verdünnt mit 300 g Wasser, filtriert das Reduktionsprodukt und wäscht es erst mit doppeltnormaler Salzsäure und dann mit Wasser aus; es wiegt alsdann 3,85 g und schmilzt bei 259°. Nachdem es (unter Zusatz von *sehr wenig* Tierkohle) aus siedendem Eisessig und aus Xylol umkristallisiert ist, schmilzt es konstant unter Braunfärbung bei 265,5° (Vorbild 245°; Faden bis 225° im Öl).

Dichlorphenazin bildet citronengelbe, glänzende, beim Erhitzen sublimierende Nadeln, löst sich blutrot in englischer Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken wieder aus. Betupft man die gepulverte Substanz mit konz. Salzsäure, so färbt sie sich rot (Chlorhydrat); in mehr Säure löst sie sich mit gelber Farbe auf, um auf Wasserzusatz wieder auszufallen. Beim Hinzufügen von Wasser zu der mit Zinnchlorür versetzten Lösung in konz. Salzsäure entsteht

<sup>1)</sup> Die Analyse IV bezieht sich auf ein mit rauchender Salpetersäure behandeltes, die Analysen I—III auf das nicht mit solcher behandelte Präparat.

ein grasgrüner Niederschlag (Chinhydronsalz)<sup>1)</sup>. Gibt man zur heißen alkoholischen Lösung alkoholisches Silbernitrat, so krystallisieren beim Erkalten moosgrüne, bronzeglänzende, feine Nadelchen.

*Löslichkeit:* Wasser oder Alkalien nicht. Eisessig kalt schwer, heiß ziemlich leicht. Xylol kalt schwer, heiß leicht. Ligroin auch kochend kaum. 850 ccm kochender Alkohol von 99 Proz. lösen etwa 0,5 g.

0,1512 g gaben 0,3186 CO<sub>2</sub> und 0,0362 H<sub>2</sub>O.

0,1957 g „ 0,2249 AgCl.

0,1869 g „ 0,2179 AgCl.

0,1270 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 24° u. 724 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Gef.
C	57,82	57,47
H	2,41	2,66
N	11,25	11,42
Cl	28,51	28,41 28,80

#### *Synthese des Dichlorphenazin-N-oxyds.<sup>2)</sup>*

13,65 g p-Chloranilin, 12,75 g p-Chlornitrobenzol und 40 g gepulvertes, scharf getrocknetes Ätznatron werden bei 100° zusammengeschmolzen, 5 Stunden auf 110—120° erhitzt, die zähflüssig gewordene Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst, das Zurückbleibende mit Wasser gewaschen, erschöpfend mit rauchender Salzsäure — konz. Salpetersäure wäre wohl besser gewesen — ausgezogen und das darin Lösliche durch Wasserzusatz gefällt. Der schmutzig gelbgrüne Niederschlag (Schmelzpunkt 227°) verwandelt sich bei folgeweiser Krystallisation aus siedendem Eisessig und Xylol in gelbe, glänzende Nadeln vom konstanten Schmelzp. 237,5—238° (Vorbild 225°), welche mit dem aus p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure erhaltenen Dichlorphenazin-N-oxyd identisch sind.

<sup>1)</sup> Hinsberg und Garfunkel, diese Annalen 292, 260 (1896).

<sup>2)</sup> Vgl. Wohl und Aue, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2446 (1901).

0,1538 g gaben 0,3050 CO<sub>2</sub> und 0,0328 H<sub>2</sub>O.  
 0,1655 g „ 0,3294 CO<sub>2</sub> „ 0,0359 H<sub>2</sub>O.  
 0,1710 g „ 0,1872 AgCl.  
 0,1084 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 18,5° und 726 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ON <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Gef.
C	54,34	54,08 54,29
H	2,26	2,37 2,41
Cl	26,79	27,01
N	10,56	11,04

Da die Farbe des synthetischen Oxyds messinggelb, diejenige des aus Chlornitrosobenzol dargestellten goldgelb war, ließen wir ersteres  $\frac{1}{4}$  Stunde in rauchender Salpetersäure stehen, fällten mit Wasser und krystallisierten einmal aus Eisessig um. Jetzt war die Farbe beider Präparate gleich.

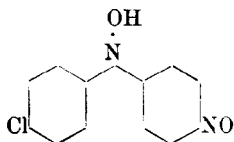
Im ganzen ergab die Synthese nur 1,8 g reines Dichlorphenazinoxid. Das Hauptprodukt bestand aus *p-p'-Dichlorazobenzol* (Schmelzp. 185—186°), wie auch Wohl und Aue bei der Darstellung des Phenazin-N-oxyds vorzugsweise Azobenzol erhielten. Erhebliche Mengen Chloranilin und Chlornitrobenzol entziehen sich der Reaktion.<sup>1)</sup>

Zum Überfluß haben wir auch das synthetische Präparat zu Dichlorphenazin reduziert und letzteres mit dem aus Chlornitrobenzol erhaltenen durch Reaktionen und folgende Analysen identifiziert:

0,1748 g gaben 0,3692 CO<sub>2</sub> und 0,0400 H<sub>2</sub>O.  
 0,1215 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 16,5° u. 720 mm Druck.  
 0,1852 g „ 0,2141 AgCl.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Gef.
C	57,82	57,60
H	2,41	2,54
N	11,25	11,09
Cl	28,51	28,58

<sup>1)</sup> Näheres in der Dissertation von W. Ham, Zürich 1904, S. 45—54.

*p*-Chlor-*p*'-nitrosodiphenylhydroxylamin,

Die dunkelrote Lösung F (S. 91) wird angesäuert, vom reichlich ausfallenden, schmutzig dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag filtriert, ausgeäthert, das Extrakt mit etwas Ätzlauge ausgezogen und das aus letzterer beim Ansäuern Ausfallende mit der ersten Fällung vereinigt. Beide Niederschläge werden mit Ammoniak digeriert, bis dieses nichts mehr aufnimmt, von wenig Unlöslichem befreit und unter Kühlung mit Säure gefällt; aus der Lösung lassen sich nach obigem Verfahren noch weitere 0,09 g desselben Körpers isolieren. Gesamtausbeute an ziemlich reiner Substanz 6,4 g. Nach abermaligem Lösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure (Kühlung) und Krystallisation aus kochendem Aceton ist das Chlornitrosodiphenylhydroxylamin analysenrein und von konstantem Schmelzpunkt.

Aus erkaltendem Aceton erscheint es — wie der chlorfreie Stammkörper<sup>1)</sup> — in grünstichig messinggelben, musivgoldähnlichen Blättchen von starkem Bronzeglanz. Es schmilzt unter plötzlichem Aufschäumen und Schwärzung bei 143° (Vorbild 130°), allenfalls auch tiefer (z. B. 139°), löst sich in Alkalien oder Ammoniak (bzw. konz. Schwefelsäure) mit roter Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren (bzw. Wasser) unverändert in citronengelben Flocken wieder aus. *Löslichkeit*: in kaltem Wasser schwer, in heißem viel leichter, ziemlich schwer in kaltem, reichlicher in kochendem Aceton; in Benzol

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges **31**, 1513 (1898). Die Beobachtung von Wieland und Gambarjan (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3040 [1906]), daß sich aus Nitrosodiphenylhydroxylamin beim Erhitzen mit Schwefelsäure kleine Mengen Nitrosobenzol zurückbilden, haben wir — beiläufig bemerkt — schon im Jahr 1902 gemacht, aber bisher aus Mangel an passender Gelegenheit nicht erwähnt.



und Alkohol mäßig in der Kälte; sehr wenig in Petrol-äther. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung schwach grünlich braun.

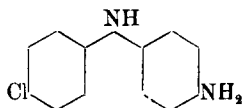
Destilliert man seine Lösung (oder Suspension) in etwa 20 prozentiger Schwefelsäure, so verflüchtigen sich — namentlich mit den späteren Anteilen — geringe, am Geruch unzweifelhaft erkennbare Mengen von Nitrosobenzol bzw. Chlornitrosobenzol.

0,1778 g gaben 0,3719 CO<sub>2</sub> und 0,0577 H<sub>2</sub>O.  
 0,1585 g „ 0,3348 CO<sub>2</sub> „ 0,0547 H<sub>2</sub>O.  
 0,1990 g „ 0,1185 AgCl.  
 0,1828 g „ 0,1079 AgCl.  
 0,1068 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 17,5° und 725 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	Gef.
C	57,95	57,05 57,61
H	3,62	3,61 3,83
Cl	14,28	14,73 14,59
N	11,27	11,44

Bei der Reduktion von Chlornitrosodiphenylhydroxylamin entsteht

*p*-Chlor-*p*'-aminodiphenylamin,



40 ccm siedender, doppeltnormaler Salmiaklösung werden mit 0,5 g fein gepulvertem *p*-Chlor-*p*'-nitrosodiphenylhydroxylamin und dann portionsweise mit 5 g Zinkstaub (Kahlbaum „extrafein“) versetzt, so daß die Flüssigkeit stets im Sieden bleibt; die entstehende Base scheidet sich alsbald in Form eines braunschwarzen Öles an der Oberfläche ab. Nach Entfärbung der ursprünglich gelbroten Lösung wird abgekühlt, ausgeäthert, das getrocknete Extrakt vom Lösungsmittel befreit und der dunkle, ölige Rückstand mit kochendem Gasolin (Siedep. 30—50°) erschöpfend ausgezogen. Bei angemessener Konzentration krystallisieren aus der er-

kaltenden Lösung farblose, atlasglänzende, flache Nadeln von reinem, konstant bei  $66,5^{\circ}$ — $67^{\circ}$  schmelzendem p-Chlor-p'-aminodiphenylamin; aus dem Filtrat lassen sich durch Abkühlen im Eis-Kochsalzgemisch und weiteres Einengen noch geringe Mengen gewinnen. Gesamtausbeute an reiner Base reichlich 0,3 g.

0,0825 g gaben 9,93 cem Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 711 mm Druck.

Ber. für  $C_{12}H_{11}N_2Cl$

Gef.

N

12,81

13,04

p-Chlor-p'-aminodiphenylamin löst sich sehr leicht in den üblichen organischen Mitteln außer Gasolin, das es kochend mäßig leicht, kalt nur schwer aufnimmt. Mit Wasserdampf ist die Base — wie p-Aminodiphenylamin — sehr schwer, wenn auch merkbar flüchtig. Doppelnormale Salzsäure nimmt sie in der Wärme leicht auf und setzt das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat beim Erkalten in glänzend weißen Kryställchen ab. Schwefelsäure fällt selbst aus sehr verdünnter Lösung das (dem Benzidinsulfat gleichende) schwefelsaure Salz, das in kaltem Wasser sehr schwer und in verdünnter Schwefelsäure noch weniger löslich ist.

Die Lösung des Chloraminodiphenylamins in (etwa viertelnormaler) Salzsäure färbt sich auf Zusatz von wenig, stark verdünntem Eisenchlorid im ersten Augenblick violett, dann violettrot — bei noch stärkerer Verdünnung des Ferrisalzes erst violett und alsdann rein rot; beim Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit, indem sie gleichzeitig Chinongeruch entwickelt. Nimmt man an Stelle von Eisenchlorid einprozentiges Natriumnitrit, so wird die Lösung zunächst rot, verblaßt aber nach kurzem Stehen zu Gelb; die Diazoniumlösung kuppelt mit  $\alpha$ -Naphtholat dunkelrot.

Die eisessigsäure Lösung der Base wird durch ein Stäubchen Bleisuperoxyd violett.

Reduziert man p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin (0,5 g) mit Zinkstaub und siedender, zweifach normaler Salzsäure, so scheidet sich aus dem noch nicht erkalteten

Zinkfiltrat auf Zusatz von Schwefelsäure das eben beschriebene Sulfat aus, während in der Lösung (neben minimalen Mengen Chloraminodiphenylamin) *p*-Chloranilin verbleibt, das der alkalisierten Lösung durch einen Dampfstrom in nicht unerheblicher Menge (0,2 g vom Schmelzp. 70°) entzogen werden kann; Anilin ist nicht nachweisbar. Die mit Natriumnitrit versetzte, salzsaure Lösung von *p*-Chloranilin scheidet übrigens selbst in sehr verdünntem Zustand, wenn sie in alkalisches  $\alpha$ -Naphtholat gegossen wird, voluminöse rote Flocken ab — vermutlich ein schwerlösliches Natriumsalz des Azofarbstoffs.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Neben dem *p*-Chlor-*p'*-nitrosodiphenylhydroxylamin entsteht eine Säure von ganz ähnlichen Eigenschaften, über die wir nichts Bestimmtes aussagen können, da es nicht gelang, sie in reinem Zustand darzustellen. Sie befand sich in einem (aus 100 g *p*-Chlor-nitrosobenzol im Jahr 1904 dargestellten) Präparat von rohem Chlor-nitrosodiphenylhydroxylamin (15 g), das im Lauf der Jahre schwarz geworden war und erst im Sommer 1910 untersucht wurde. Die Hauptmenge löste sich in sehr verdünntem Ammoniak (5 ccm von 24,9 Proz. auf 95 ccm Wasser), ein sehr geringer Teil aber erst in konzentrierterem (24,9 prozentigem). Aus dieser Partie ließen sich — durch eine Reihe zeitraubender Operationen — hellgelbe, glänzende Blättchen isolieren, die sich nicht nur in Ammoniak (mit blutroter Farbe), sondern auch in kochender, 25 prozentiger Schwefelsäure erheblich schwerer lösen als Monochlornitrosodiphenylhydroxylamin und nach oft wiederholter Krystallisation aus Chloroform und Aceton anscheinend konstant [der Schmelzpunkt ist *sehr* vom Tempo des Erhitzens, von der Kompaktheit und der Weite des Röhrchens abhängig. Beispiel: im weiten Röhrchen 159—160°, im engen Röhrchen 180° (Vorbad 155°)] bei 182° (Vorbad 155°) unter Aufschäumen schmelzen, nachdem sie schon etwa 20° vorher anfingen haben, sich dunkelbraun zu färben. Die (nicht wiederholte) Analyse ergab einen Chlorgehalt von 20 Proz.; für monochloriertes Nitrosodiphenylhydroxylamin berechnen sich 14,28, für dichloriertes 25,09 Proz.

Als die anscheinend konstant schmelzende Säure schließlich zur Abtrennung etwa beigemengten Monochlornitrosodiphenylhydroxylamins in konz. Ammoniak gelöst und stufenweise mit Kohlen-säure gefällt wurde, schmolz (im gleichen Bad und in möglichst gleichartigen Röhrchen) die erste Fraktion bei 182°, die zweite bei

Der (S. 91) als L bezeichnete, alkoholische Auszug scheidet auf Wasserzusatz 3,8 g einer rotbraunen, krystallinischen Fällung (Schmelzp. 110—120°) ab, der durch strömenden Dampf in kurzer Zeit orangerote Krystalle (kaum wägbare; Schmelzp. 116°) und — dem Geruch nach — Parachlornitrobenzol entzogen werden. Das schwer mit Dampf Flüchtige wird im „Soxhlet“ mit Ligroin ausgekocht (nicht untersuchter, schwarzer Rückstand von 0,8 g); beim Erkalten krystallisieren braune, strahlenförmig knollige Krystalle vom Schmelzpunkt 118—130° (2,6 g). Die Ligroinmutterlauge und die bei der Reinigung der braunen Krystalle erhaltenen Mutterlauge M werden zusammen weiter verarbeitet (s. unten).

Durch wiederholte Krystallisation dieser 2,6 g aus Alkohol, Ligroin und zuletzt Eisessig erhält man schließlich seideglänzende *orangerote, schwer mit Dampf flüchtige, etwas verfilzte Nadeln neutralen Charakters vom konst. Schmelzp. 159,5—160°* (Vorbad 154°; bei 158° beginnendes Sintern), die sich in den genannten Mitteln bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte aber schwer lösen. Sie *scheinen* in ihrer Zusammensetzung mit dem p-Chlornitrosobenzol übereinzustimmen. Insgesamt werden — einschließlich der aus den Mutterlauge gewonnenen Partien — 1,3 g erhalten.

0,1646 g gaben 0,3116 CO<sub>2</sub> und 0,0458 H<sub>2</sub>O.

0,1205 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 18° u. 714 mm Druck.

0,1878 g „ 0,1883 AgCl.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ONCl	Gef.
C	50,88	51,63
H	2,83	3,09
N	9,89	9,98
Cl	25,09	24,79

Da wir nicht in der Lage waren, die Analyse zu wiederholen, gelten die Zahlen mit Vorbehalt. Übrigens

161°. Gegen die nächstliegende Auffassung, daß die Säure ein mit etwas monochloriertem verunreinigtes Dichlornitrosodiphenylhydroxylamin ist, spricht nur der Umstand, daß sie sich in verdünntem Ammoniak schwerer löst als Monochlornitrosodiphenylhydroxylamin.

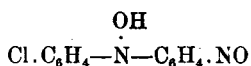
wurden analoge Resultate beim entsprechenden Bromprodukt (S. 109) erhalten.

Bei der Reduktion der heißen, eisessigsäuren Lösung der roten Krystalle mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure entstehen schwach rosenrote (in reinem Zustand wohl farblose) Nadeln, die sicherlich nicht zur Klasse der Phenazine oder Hydrophenazine gehören; wir mußten sie aus Mangel an Material ununtersucht lassen.<sup>1)</sup>

Der Trockenrückstand der Mutterlauge M (S. 100) erscheint aus viel kochendem Eisessig und dann aus Alkohol krystallisiert in gelblich weißen, etwas verfilzten Nadeln vom konst. Schmelzp. 154,5° (0,12 g). Dieselben erwiesen sich bei unmittelbarem Vergleich mit einem Sammlungspräparat so unzweifelhaft als *p-p'-Dichlorazoxybenzol*  $C_6H_4.Cl-N_2O-C_6H_4.Cl$ , daß Analysen unterblieben.

Die alkoholisch-essigsäuren Filtrate enthalten weitere Mengen des orangeroten Körpers<sup>2)</sup> vom Schmelzp. 159,5° (von dem noch 0,4 g in reinem Zustand isoliert wurden) sowie Gemische von diesem mit ganz wenig Dichlorphenazinoxid und Dichlorazoxybenzol.

Die Bildung von Chlornitrosodiphenylhydroxylamin



aus *p*-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure beweist, daß bei dieser Reaktion ein Chloratom eliminiert wird. Um festzustellen, in welcher Weise dies geschieht, ließen wir bei einem zweiten Versuch die lauwarmer Lösung von 5 g Chlornitrosobenzol in 20 ccm Eisessig unter den früher (S. 91) angegebenen Bedingungen in die Säure eintropfen, indem gleichzeitig ein mit Lauge gewaschener Luftstrom durchgesaugt wurde; zwei Vor-

<sup>1)</sup> Siehe Ham, Diss. Zürich 1904 (S. 61). Dort werden auch Formelmöglichkeiten für die orangeroten Nadeln diskutiert.

<sup>2)</sup> Der vielleicht in reinem Zustand gelb ist wie Dichlorphenazinoxid.

lagen, die eine mit reinem Wasser<sup>1)</sup>, die andere mit Silbernitratlösung beschickt, sorgten dafür, daß kein Chlorwasserstoff verloren ging. Nach Beendigung ließen wir noch eine Viertelstunde Luft hindurchgehen, vereinigten das aus der ersten, farblos gebliebenen Vorlage (mit Silbernitrat) gefällte Chlorsilber mit den geringen Mengen des in der zweiten abgeschiedenen und erhielten so 0,03 g.

Die Lösung gossen wir auf chlorfreies Eis und filtrierten den rotbraunen Niederschlag (B). Das Filtrat wurde zum größten Teil abdestilliert (Destillat D) und das Zurückbleibende mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat versetzt, die Fällung filtriert, nacheinander mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol, Äther, Benzol gewaschen, in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und wieder filtriert. Diese zweite Chlorsilberfällung, bei 100° getrocknet, betrug 0,18 g.

D hinterließ auf dem Filter ganz wenig braungelben Rückstand E, während das Filtrat, in der eben geschilderten Weise behandelt, abermals 0,01 g Chlorsilber ergab. Das bei der Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eiswasser erhaltene Chlorsilber wog demnach 0,19 g. Aus diesen Zahlen berechnet sich 0,008 g direkt und 0,048 g indirekt erzeugte Salzsäure, Gesamtmenge also 0,056 g.

B ergab bei *kurzer* Dampfdestillation ein Destillat mit Krystallen, welche — nach der Filtration mit E vereinigt — 0,14 g wogen. Bei ihrer Extraktion mit kaltem Petroläther blieb fast reines p-Chlornitrosobenzol zurück, während der Petroläther 0,06 g Nadeln vom Schmelzpunkt 83° hinterließ. Sie bestehen zur Hauptsache aus *p-Chlornitrobenzol*, enthalten aber minimale Beimengungen

---

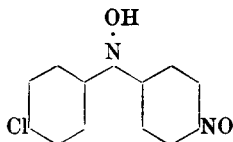
<sup>1)</sup> Als (in einem besonderen Versuch) statt Wasser Jodkalium-Stärkelösung vorgelegt wurde, bläute sie sich nicht, wohl aber nach dem Ansäuern, offenbar weil p-Chlornitrosobenzoldämpfe mit übergingen.

eines Stoffs, der beim Umlösen aus Alkohol auskrystallisiert und bei etwa  $116^{\circ}$  schmilzt. Die Menge der Salzsäure entspricht nicht annähernd der nach Gleichung 2) und 3)<sup>1)</sup> berechneten Menge Nitrochlorbenzol (0,24 g).

Setzt man die abgestufte Dampfdestillation von B tagelang fort, so sammeln sich auf einem in der Vorlage angebrachten Filter unscharf und ganz verschieden schmelzende Fraktionen von orangeroten<sup>2)</sup>, seideglänzenden, langen und hellgelben, feineren Nadeln; letztere (0,05 g) bleiben beim Auskochen mit Alkohol zurück und erweisen sich als (schwach grünstichig) gelbes, nach einmaliger Krystallisation aus heißem Eisessig konstant bei  $265,5^{\circ}$  schmelzendes *Dichlorphenazin*; es wurde mit einem aus Dichlorphenazinoxid erhaltenen Kontrollpräparat in allen Punkten identifiziert. Da das mit Dampf übergehende Gemisch auch nach mehreren Tagen nicht wesentlich abzunehmen schien, verwendeten wir nun gespannten Dampf (Temp. des Ölbadess  $160-165^{\circ}$ ) und erhielten so auf dem Filter der Vorlage in verhältnismäßig kurzer Zeit (einschließlich der schon erwähnten Menge) annähernd 2 g orangeroter Nadeln (das Destillat betrug etwa 15—17 Liter), die beim Auskochen mit Alkohol weitere 0,2 g gelbes Dichlorphenazin (Schmelzp. direkt  $263^{\circ}$ ) zurückließen. Sämtliche alkoholischen Mutterlaugen schieden beim Erkalten den Hauptteil der gelösten Substanz in Form der schon genannten orangeroten Krystalle ab, die trotz einheitlichen

<sup>1)</sup> S. 84 der Einleitung.

<sup>2)</sup> Diese orangeroten Nadeln entstehen *nicht* bei der Dampfdestillation von



(siehe S. 96), wie ein besonderer Versuch zeigte, auch nicht, wenn der Dampf  $150^{\circ}$  heiß ist.

Aussehens bei systematisch fortgesetztem Umlösen<sup>1)</sup> die Anwesenheit gelber, offenbar aus Dichlorphenazin bestehender Partien verrieten. Nach sehr häufiger Wiederholung, wobei der Alkohol einmal durch Ligroin und häufiger durch siedenden Eisessig ersetzt wurde, gelang es schließlich, aus gewissen Mutterlaugenfraktionen orangerote, seideglänzende Nadeln zu isolieren, welche nicht nur konstant bei 159—160° wie der S. 100 erwähnte Körper und wie die Mischung beider schmolzen, sondern auch in bezug auf Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten beim Erhitzen usw. genau mit ihm übereinstimmten — auch darin, daß sie sich mit nur äußerst schwacher Farbe in konz. Schwefelsäure lösten; der einzige Unterschied war, daß die durch Dampfdestillation erhaltene Substanz sich in der Säure mit violettstichig bräunlicher, die früher (S. 100) erwähnte mit violetter Farbe löste; trotz dieses Unterschieds zweifeln wir nicht an der Identität.

Aus 35 g Chlornitrosobenzol entstehen ungefähr 6 g Chlornitrosodiphenylhydroxylamin; unter der Voraussetzung, daß sich Gleichung 2 (s. die Einleitung S. 84) der wirklich stattfindenden Reaktion genau anschließt und daß die frei werdende unterchlorige Säure vollständig zu Chlorwasserstoff reduziert wird, sollten von letzterem 0,8 g erhalten werden, während etwa 0,4 g gefunden wurden. Daraus schließen wir, daß — wenn der der oben zitierten Gleichung 2 entsprechende Vorgang stattfindet — die Hälfte der unterchlorigen Säure nicht für Oxydationen, sondern für Chlorierungen verbraucht wird. Außer den definierbaren Reaktionsprodukten erhielten wir (S. 91 und 100) 6 g undefinierbarer, zum Teil harziger Stoffe, zu denen schätzungsweise noch wenigstens 2,5 g hinzukommen, die beim Umkrystallisieren der rohen Reaktionsprodukte in den Mutterlaugen verbleiben und

---

<sup>1)</sup> Wobei die aus der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge durch Einengen erhaltenen Krystalle mit einbezogen wurden.



daher nicht zur Wägung kamen. Wir vermuten, daß in diesen etwa 8,5 g betragenden Stoffen die Oxydations- und Chlorierungsprodukte der unterchlorigen Säure versteckt sind.

**Resultat:** Aus 35 g p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure wurden (abgesehen von unverändertem Ausgangsmaterial) erhalten — an Rohprodukten 34,5 g, an reinen Stoffen:

Dichlorphenazinoxid . . . . .	16 g
Dichlorphenazin (in einem besondern Versuch aus 5 g Chlornitrosobenzol) . . . . .	0,25 g
p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin . . . . .	5 g
„Rote“ Krystalle ( $C_6H_4NOCl??$ ) . . . . .	1,3 g
p-p'-Dichlorazoxybenzol . . . . .	0,12 g
Chlorwasserstoff . . . . .	0,4 g
Spuren von p-Chlornitrobenzol.	

Es mag noch bemerkt werden, daß unter gewissen Umständen aus p-Chlornitrosobenzol und konz. Schwefelsäure nach Versuchen von Dr. Ham, die er allein ausführte und verantwortet, sehr große Mengen *p-Chlornitrobenzol* erhalten werden können. Er ließ die 40° warme Lösung von 5 g Chlornitrosobenzol unter Umrühren in 100 ccm konz. Schwefelsäure von 30° eintropfen und goß die Flüssigkeit nach einer Woche auf Eis. Bei der Aufarbeitung erhielt er 2,35 g p-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 83°) und 0,35 g (Schmelzp. 82°), 0,35 g Dichlorphenazinoxid (Schmelzp. 224°) und 0,12 g p-Chlornitrosodiphenylhydroxylamin (Schmelzp. 141°).

#### **p-Bromnitrosobenzol und konz. Schwefelsäure.**

Zur Darstellung des Bromnitrosobenzols<sup>1)</sup> bedient man sich am besten einer Methode<sup>2)</sup>, bei welcher das aus Bromnitrobenzol mittelst Zink und Salmiak bei Siedetemperatur zunächst erzeugte p-Bromphenylhydroxylamin<sup>1)</sup> nicht erst isoliert wird.<sup>3)</sup> Letzteres kann auch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1222 (1895).

<sup>2)</sup> Ham, Dissert. S. 35; s. a. dort über Nebenprodukte.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2278 (1897) und Züricher Vierteljahrsschrift 41, 184 (1896) ist angegeben, daß sich Arylhydroxylamine

aus p-Bromnitrobenzol mit Zinkamalgam in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Aluminiumsulfat hergestellt werden, wobei als Nebenprodukte p-p'-Dibromazobenzol, Dibromazoxybenzol und Dibromhydrazobenzol auftreten.<sup>1)</sup>

42 g p-Bromnitrosobenzol werden in Portionen von je 14 g mit je 30 ccm warmem Eisessig in Lösung gebracht und langsam unter stetigem Rühren in je 70 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, deren Temperatur durch Eiskühlung auf 20—25° gehalten wird. Nach 1 Stunde werden die vereinigten blutroten Lösungen auf Eis gegossen, der mit Wasser ausgewaschene, ungetrocknete Niederschlag (Mutterlauge B) wie im vorigen Versuch mit Natronlauge (D) extrahiert und das nach dem Waschen und Trocknen hinterbleibende, rotbraune, kristallinische Pulver (21 g) im „Soxhlet“ erst mit Ligroin (E), dann mit Eisessig (G) und zuletzt mit Xylol ausgekocht, wobei schließlich nur 0,8 g eines nicht untersuchten, schwarzen Rückstands hinterbleiben; das Xylolextrakt ergibt 1,2 g des gleich zu beschreibenden Dibromphenazinoxids in reinem Zustand.

Aus der dunkelroten, grün fluoreszierenden Lösung G kristallisieren beim Erkalten 7,43 g und beim Einengen des Filtrats weitere 1,05 g roter Krystalle vom Schmelzpunkt 230—235° aus; die letzte Mutterlauge scheidet beim Verdünnen mit Wasser 1,7 g desselben Körpers in unreinerem Zustand ab. Nach dem Umlösen aus siedendem Eisessig und Xylol bildet er seidenglänzende, rote Nadeln, deren Farbe durch Aufkochen mit roter, rauchender Salpetersäure<sup>2)</sup> und nachfolgende Krystallisation aus

und Nitrosoaryle rasch zu Azoxykörpern vereinigen. Bei Oxydation der Arylhydroxylamine zu Nitrosoarylen gieße man deshalb die Lösung der ersteren in das Eisenchlorid (bzw. Natriumbichromat und Schwefelsäure); nicht umgekehrt.

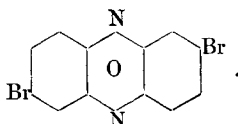
<sup>1)</sup> Vgl. die Züricher Dissertationen von A. Stiegelmann (1896) und E. Renauld (1896); s. a. Bamberger und Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 863 (1896).

<sup>2)</sup> S. bei Dichlorphenazinoxid (S. 92); diese Behandlung ist einige Male zu wiederholen.

heißem Xylol in Gelb übergeht, ohne daß sich der vor dieser Behandlung konstant bei 240° (Vorbild 230°) liegende Schmelzpunkt ändert; die Verflüssigung erfolgt unter Aufschäumen und Schwärzung.

Die Substanz ist nach Eigenschaften und Analyse<sup>1)</sup>

*Dibromphenazin-N-oxyl*



Es krystallisiert aus den erwähnten Mitteln sehr reichlich beim Erkalten, ist kaum in Äther, wenig in Aceton und Alkohol und schwer in Benzol, Chloroform und besonders Ligroin löslich; es sublimiert (wohl unter teilweiser Zersetzung?) in gelben Flittern, löst sich in englischer Schwefelsäure, gelber rauchender Salpetersäure und konz. Salzsäure — in letzterer nur sehr wenig — unter denselben Erscheinungen wie Dichlorphenazinoxid und fällt beim Verdünnen mit Wasser aus allen diesen Lösungen unverändert aus.

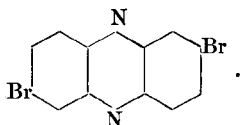
0,1633 g gaben 0,2415 CO<sub>2</sub> und 0,0276 H<sub>2</sub>O.

0,1552 g „ 0,1668 AgBr.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ON <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Gef.
C	40,67	40,33
H	1,7	1,88
Br	45,20	45,74

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird Dibromphenazinoxid — genau wie das entsprechende Chlorderivat — in ein grünes Chinhydronsalz verwandelt, das bei der Krystallisation aus kochendem Eisessig übergeht in

*Dibromphenazin*



<sup>1)</sup> des nicht mit Salpetersäure behandelten Präparats.

Zur Reinigung überläßt man es 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Salpetersäure ( $D = 1,41$ ), fällt dann mit Wasser und krystallisiert nacheinander aus kochendem Eisessig und Xylol um. Seine Orangefarbe hellt sich beim Sublimieren zu Goldgelb auf. Es schmilzt bei  $244,5\text{--}245^\circ$  (Vorbad  $230^\circ$ ; beg. Sintern bei  $243^\circ$ ). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot, diejenige in gelber, rauchender Salpetersäure brandrot, die in konz. Salzsäure, welche schwer löst, rot (HCl-Salz); alle setzen unverändertes Dibromphenazin bei Wasserzusatz in gelben Flocken wieder ab. Die Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure erzeugt beim Verreiben einen dunkelgrünen, auf Zusatz von viel Wasser etwas heller werdenden Niederschlag (Phenazinreaktion).

0,1458 g gaben 0,1611 AgBr.

Ber. für $C_{13}H_6N_2Br_2$		Gef.
Br	47,33	47,02

#### *Die Synthese des Dibromphenazin-N-oxys<sup>1)</sup>*

läßt sich wie diejenige des früher behandelten Dichlorphenazinoxys ausführen. Zur Verwendung kamen 5 g p-Bromanilin, 6 g p-Bromnitrobenzol und 8 g gepulvertes Ätznatron. Temperatur zunächst  $100^\circ$  und nach der Verflüssigung weitere 30 Stunden lang  $110\text{--}115^\circ$ . Das rohe Oxyd wird in konz. Salpetersäure gelöst, mit Wasser gefällt, aus siedendem Eisessig und schließlich aus Xylol umkrystallisiert.

0,1410 g gaben 0,1501 AgBr.

Ber. für $C_{12}H_6ON_2Br_2$		Gef.
Br	45,20	45,29

Da das aus Bromnitrosobenzol und konz. Schwefelsäure dargestellte Oxyd etwas niedriger schmolz als das aus Bromnitrobenzol und Bromanilin synthetisierte (Schmelzpunkt des ersten  $240^\circ$ , des letzteren  $242,5^\circ$ , der Mischung  $242,5^\circ$ ), wurden beide in die zugehörigen Dibromphenazine übergeführt und die Identität dieser

<sup>1)</sup> Näheres in Hams Diss. S. 69 usw.

Reduktionsprodukte auch in bezug auf den Schmelzpunkt festgestellt.

Die Ligroinlösung E (S. 106) setzt 5,5 g warzige harte, rotbraune Krystalle  $E_1$  ab; aus der Mutterlauge werden gleichartig aussehende Krystalle  $E_2$  (1,4 g) und schließlich ein dunkelbrauner, ölicher Rückstand (1,3 g) erhalten, aus dem beim Erhitzen lange, weiße, zur Untersuchung nicht ausreichende Nadeln absublimieren.

$E_1$  (Schmelzp. 160–200°) wird  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit siedendem Ligroin und Tierkohle behandelt; beim Abkühlen schießen lange, zinnoberrote Nadeln an (1,32 g; Mutterlauge  $E_3$ ), mit welchen verschiedene Mutterlaugenprodukte von etwa gleichem Schmelzpunkt und Aussehen (zusammen 0,6 g) vereinigt werden.<sup>1)</sup> Nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt konstant bei 174° (Vorbad 165°). Die Substanz hat neutralen Charakter. Sie löst sich in Ligroin, Benzol und Eisessig schwer in der Kälte, viel leichter beim Kochen, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimieren goldgelbe Nadeln.

0,1381 g	gaben	0,1957 CO <sub>2</sub>	und	0,0311 H <sub>2</sub> O.
0,1351 g	„	0,1907 CO <sub>2</sub>	und	0,0276 H <sub>2</sub> O.
0,1061 g	„	7,8 ccm Stickgas	bei 18° u. 727 mm Druck.	
0,1113 g	„	7,7 ccm „	bei 22° u. 726 mm „	
0,1262 g	„	0,1268 AgBr. <sup>2)</sup>		
0,1392 g	„	0,1400 AgBr. <sup>2)</sup>		

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ONBr	Gef.	
C	38,71	38,64	38,50
H	2,15	2,50	2,27
N	7,58	8,1	7,46
Br	43,01	42,76	42,81

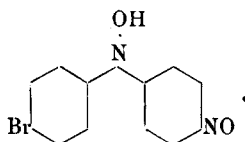
Leider konnten wir die Natur dieses Körpers aus den beim analogen Chlorprodukt (S. 100) angeführten Gründen nicht ermitteln.

<sup>1)</sup> Näheres in Hams Dissertation. Vielleicht ist die ganz reine Substanz goldgelb (vgl. S. 101, Note 2).

<sup>2)</sup> Die Brombestimmungen hat mein jetziger Assistent, Herr Nossowitsch ausgeführt. B.

Aus der Mutterlauge  $E_3$  und aus  $E_2$  läßt sich nach einem ziemlich mühsamen Verfahren<sup>1)</sup> außer dem genannten Stoff ein zweiter, ebenfalls neutraler isolieren, von dem nach wiederholter Reinigung schließlich nur 0,3 g verbleiben. Er krystallisiert aus erkaltendem Alkohol oder Xylol in orangefarbigem (wenn ganz rein vermutlich gelben), seideglänzenden Nadeln, sublimiert in gelben Nadelchen und zeigt in seinem ganzen Verhalten — auch gegen Reduktionsmittel — den Charakter eines Phenazins. Er schmilzt bei  $245,5^\circ$ , das oben erwähnte Dibromphenazin bei  $244,5$ — $245^\circ$ , die Mischung bei  $243,5^\circ$ . Gegen konz. Schwefelsäure und gelbe, rauchende Salpetersäure verhalten sich beide gleich. Wir glauben, daß der in Rede stehende Körper etwas verunreinigtes *Dibromphenazin* ist; er enthält 46,03 Proz. Brom, letzteres 47,35 Proz.; zu einer Wiederholung der Analyse fehlte es an Material.

*p-Brom-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin*



Die blutrote Lauge D (S. 106) scheidet, unter Kühlung mit Salzsäure versetzt, einen Niederschlag ab; das Filtrat wird ausgeäthert, dem Extrakt die sauren Bestandteile mit Ätzlauge entzogen und das beim Ansäuern Niederfallende mit der ersten Fällung vereinigt; dieser werden ferner jene Bestandteile der Lösung B (S. 106) zugefügt, die bei der Extraktion mit Äther von letzterem aufgenommen, bei nachfolgendem Schütteln mit Lauge in diese übergehen und auf Säurezusatz wieder ausfallen (1,35 g). Der Gesamtniederschlag wird einige Zeit mit konzentriertem Ammoniak digeriert, von wenig Unlöslichem filtriert und die Lösung in zwei Fraktionen

<sup>1)</sup> S. Dissertation von W. Ham.

( $A_1 = 13,85$  g, Schmelzp.  $148^\circ$  und  $A_2 = 1,95$  g, Schmelzpunkt  $131^\circ$ ) mit Säure als braungelbes Pulver gefällt; das Filtrat wird mit Äther ausgezogen, das Extrakt mit etwas Lauge geschüttelt und der beim Ansäuern erhaltene Niederschlag (0,45 g) mit  $A_2$  vereinigt.

$A_1$  enthält zur Hauptsache Mono- aber auch etwas Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin, deren (ungefähre) Trennung auf die stärkere Acidität des letzteren gegründet werden kann. Man wäscht  $A_1$  mit sehr verdünntem Ammoniak, löst es dann in konzentriertem und fällt es stufenweise unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure. Nach öfterer Wiederholung dieses Verfahrens gelangt man schließlich zu 5 g eines gelben, in alkalischen Mitteln mit blutroter Farbe löslichen Pulvers vom konstanten Schmelzp.  $155^\circ$  (Vorbad  $145^\circ$ ), das die charakteristischen Eigenschaften der p-Nitrosodiphenylhydroxylamine in typischer Weise zeigt, aber 30,2 Proz. Brom statt 27,3 Proz. enthält, also offenbar durch Beimengungen des zweifach gebromten Nitrosodiphenylhydroxylamins verunreinigt ist. In einem Fall gelang es, durch Umlösen aus Wasser den Bromgehalt auf 28,12 bzw. 28,33 Proz. herabzudrücken. Nochmalige Behandlung mit verdünntem, dann konzentriertem Ammoniak und Wiederfällen mit Säure änderte nichts, obwohl der Schmelzpunkt der gleiche blieb. Erst nach wiederholtem Lösen in Aceton und partieller Ausfällung mit Petroläther zeigte das Präparat den richtigen Halogenehalt:

I.	0,1310 g gaben	0,0849 AgBr.	
II.	0,1258 g	„ 0,0815 AgBr.	
		Ber. für	Gef.
		$C_{12}H_9O_2N_2Br$	I    II
Br		27,30	27,57 27,57

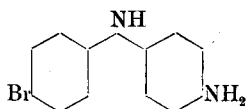
p-Brom-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze sehr leicht, in Ligroin, Petroläther, Benzol und sogar Äther schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt es ziemlich schwierig mit goldgelber

Farbe auf und setzt es beim Erkalten in grünstichig hellgelben Flocken wieder ab. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung schwach grünlichbraun. Es färbt sich gleich den übrigen, bisher bekannten Vertretern dieser Körperklasse am Licht braun.

Beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Destillat, das (namentlich, was die späteren Fraktionen betrifft) unverkennbar nach Nitrosobenzol bzw. p-Bromnitrosobenzol riecht.

Zink und doppelt normale (in diesem Fall mit etwas konz. Ammoniak versetzte) Salmiaklösung reduziert das Bromnitrosodiphenylhydroxylamin zu

*p-Brom-p'-aminodiphenylamin*



Man verfäht nach der Vorschrift S. 97 und erhält nach starkem Einengen des Gasolinauszugs — das gebromte Aminodiphenylamin scheint in Petroläther viel leichter löslich als das parachlorierte — beim Erkalten flache, breite, atlasglänzende Nadeln von schwach gelblicher Farbe<sup>1)</sup>, die konstant bei 75,5—76° schmelzen und sämtliche, oben angegebenen Farbreaktionen des p-Chlor-p'-aminodiphenylamins zeigen. Das Chlorhydrat der gebromten Base ist sehr schwer in Salzsäure löslich, so daß eine durch Erhitzen hergestellte Lösung in halbnormaler Säure beim Erkalten reichliche Mengen des Salzes abscheidet. Noch schwerer löst sich das Sulfat (Schmelzpunkt 229°, Vorbad 220°), von welchem folgende Analysen ausgeführt wurden:

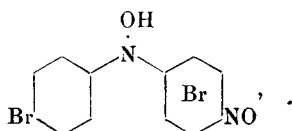
I.	0,1183 g	gaben	0,0732 AgBr.
II.	0,1082 g	„	9,0 ccm Stickgas bei 22° und 723 mm Druck.
		Ber. für	(C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			Gef.
	Br	25,64	26,33
	N	8,97	8,94

<sup>1)</sup> Wenn ganz rein, sind sie jedenfalls farblos.



Bei der Reduktion des Bromnitrosodiphenylhydroxylamins entstehen so große Mengen eines in Petroläther und verdünnter Salzsäure unlöslichen, grauschwarzen Harzes, daß aus 0,4 g nur 0,05 g reines Bromaminodiphenylamin erhalten wurden.<sup>1)</sup>

*Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin,*



ist der Hauptbestandteil von A<sub>2</sub> (S. 111). Auch hier wurde das S. 111 erwähnte Trennungsprinzip angewendet, führte jedoch wegen Substanzmangel nicht ganz zum Ziel. Die schließlich erhaltenen 2,1 g schmelzen bei 130° (Vorbad 125°) unter heftiger Zersetzung und Schwärzung und lösen sich mit blutroter Farbe in Alkalien sowie in Ammoniak — in diesem erheblich leichter als Monobromnitrosodiphenylhydroxylamin. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des letzteren. Trotzdem sich der Schmelzpunkt durch Lösen in Aceton und teilweises Füllen mit Petroläther nicht ändert, ist der Bromgehalt stets zu niedrig (40,02, dann 40,53, statt 43,01 %); offenbar lassen sich die letzten Reste der Monobromverbindung schwer beseitigen.

Zink und Salzsäure erzeugt auch hier ein bromiertes p-Aminodiphenylamin mit den früher (S. 98) angegebenen, charakteristischen Eigenschaften.

Die Trennung der beiden bromierten Nitrosodiphenylhydroxylamine ist trotz sorgsam durchgeführten und oft wiederholten Fraktionierens (bei den verhältnismäßig geringen Materialmengen) eine so unvollkommene, daß schließlich ein sehr beträchtliches Gemisch beider Körper verbleibt, dessen weitere Zerlegung aufgegeben wurde.

<sup>1)</sup> Vermutlich würde sich die Ausbeute sehr verbessern lassen.

**Resultat:** Aus 42 g p-Bromnitrosobenzol und konz. Schwefelsäure wurden erhalten: Alkalilösliches 17,7 g; Alkaliunlösliches 21,73 g. An reinen bzw. fast reinen Substanzen:

Dibromphenazin-N-oxyl . . . . .	8,2 g
Monobromnitrosodiphenylhydroxylamin . . . . .	5 g
Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin . . . . .	1,4 g
Dibromphenazin . . . . .	0,3 g
Rote Krystalle ( $C_6H_4NOBr??$ ) . . . . .	1,5 g

Vermutlich entsteht auch etwas p-Bromnitrobenzol, auf das nicht geprüft wurde.

### **p-Jodnitrosobenzol und konz. Schwefelsäure.**

Das schon einmal<sup>1)</sup> flüchtig erwähnte p-Jodphenylhydroxylamin, aus dem das p-Jodnitrosobenzol dargestellt wird, läßt sich in ganz ähnlicher Weise wie das p-Bromphenylhydroxylamin mittelst Zink und wäßrigem Salmiak aus p-Jodnitrobenzol in alkoholischer Lösung bei Siedetemperatur bereiten; auch hier ist die Isolierung der Hydroxylaminverbindung unnötig.<sup>2)</sup> Hr. Ham erhielt aus 25 g Jodnitrobenzol 17 g reines *Jodnitrosobenzol*. Es bildet glänzende, grasgrüne Nadeln vom Schmelzp.<sup>3)</sup> 103,5 bis 104,5°, löst sich leicht in kochendem Alkohol, Eisessig und Ligroin und krystallisiert beim Erkalten aus allen diesen Mitteln reichlich aus; Aceton nimmt es schon in der Kälte mit intensiv grüner Farbe leicht, Petroläther schwer auf. Es sublimiert zwischen Uhrgläsern in blaßgrünen, fast farblos erscheinenden Nadelchen, während ein geringer, bei etwa 195° schmelzender, strohgelber Rückstand hinterbleibt (unreines Dijodazoxybenzol?).

Neben dem Jodnitrosobenzol erhielt Hr. Ham etwa 4 g blaß orangerote, atlasglänzende Blätter vom konstanten Schmelzp. 232°, die bei der Behandlung mit kaltem Aceton ungelöst blieben und aus siedendem Toluol oder Ligroin umkrystallisiert wurden. Sie sind höchst

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 249 (1895).

<sup>2)</sup> S. Ham, Dissertation S. 37.

<sup>3)</sup> Ich gab Ber. d. d. chem. Ges. 28, 249 (1895) 102,5—103° an.

wahrscheinlich *p,p'*-Dijodazobenzol, für welches der Schmelzpunkt zu 237° angegeben ist.<sup>1)</sup>

Bei Wiederholung des Hamschen Versuchs isolierte mein (früherer) Privatassistent Dr. Miklosich das *p*-Jodphenylhydroxylamin und konstatierte, daß die Bambergersche Schmelzpunktsangabe<sup>2)</sup> vom Jahre 1895 („104—105°“) insofern unrichtig ist, als die Base überhaupt keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt; sie beginnt schon gegen 70° zu sintern, wird zusehends dunkler und bildet etwa bei obiger Temperatur eine braunschwarze, zäh an der Wandung klebende Masse, die selbst bei 145° noch nicht zusammengeflossen ist; diese Erscheinungen bleiben auch nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther.

Als Nebenprodukt erhält man atlasglänzende, hellorangerote Blätter, deren Schmelzpunkt nach folgeweiser Krystallisation aus siedendem Toluol, Alkohol, Aceton, Ligroin stets bei 214—215° (einige Grade vorher Sintern) liegt; trotz dieser Konstanz sind sie vermutlich ein (isomorphes?) Gemisch von *Dijodazo*- und *Dijodazoxybenzol*. Daneben entstehen strohgelbe, atlasglänzende Schüppchen vom Schmelzp. 207—208° (Bad 200°; konstant aus Ligroin, Toluol, Alkohol, Eisessig), die in bezug auf Farbe der Krystalle und des Schmelzflusses, Löslichkeit und Krystallhabitus dem *p,p'*-*Dijodazoxybenzol* (das nach Gabriel<sup>3)</sup> bei 199—199,5°, nach unserer Beobachtung bei 205,5 bis 206° schmilzt) so sehr gleichen, daß an der Identität wohl nicht zu zweifeln ist. Leider haben wir beide Präparate nicht im selben Bad verglichen, sonst wäre die geringe Schmelzpunktsdifferenz wahrscheinlich verschwunden; beide sintern einige Grade vor der Verflüssigung.

Drei Portionen von je 15 g *p*-Jodnitrosobenzol werden in lauwarmem Eisessig suspendiert und unter Eiskühlung

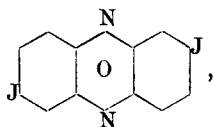
<sup>1)</sup> Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1409 (1876).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 249 (1895).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1408 (1876).

in je 75 ccm konz. Schwefelsäure in solchem Tempo eingetragen, daß die Temperatur 20—25° beträgt. Nach zweistündigem Stehen werden die klaren, dunkelroten, nach Jod riechenden Lösungen zusammen auf Eis gegossen, der rotbraune, krystallinische Niederschlag (aus dessen Filtrat unter anderem noch 0,6 g des später zu behandelnden Dijodnitrosodiphenylhydroxylamins erhältlich sind) filtriert, nach dem Waschen mit etwas Wasser erschöpfend mit ungefähr 300 ccm doppeltnormalem Natron ausgezogen (Lange E) und der stufenweisen Dampfdestillation unterworfen. Zunächst geht 0,16 g (vielleicht etwas Dijodnitrosobenzol[?] enthaltendes) *p*-Jodnitrosobenzol, dann unschwer zu reinigendes *p*-Jodnitrosobenzol (0,07 g; Schmelzp. 155°; nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin: Schmelzp. konstant 171,5°) über. Im Kolben hinterbleiben nach der Filtration 24 g, die im „Soxhlet“ erst mit Ligroin (F) und dann mit Eisessig (A) ausgezogen werden. Der Hülseninhalt (6,4 g) erwies sich bei der Aufarbeitung<sup>1)</sup> zur Hauptsache als

*Dijodphenazin-N-Oxyd,*



von welchem aus diesem Anteil 3,6 g in reinem Zustand isoliert wurden. Der Rest befindet sich in A, das beim Erkalten 6,1 g schwarze, glänzende Krystalle absetzt. Durch Behandlung mit konz. Salpetersäure, Wiederausfällen mit Wasser und öftere Krystallisation aus siedendem Xylol erhält man schließlich 3,5 g (insgesamt also 7,1 g) Analysenmaterial.

Dijodphenazin-N-oxyd bildet hell bräunlichgelbe, seidenglänzende Nadeln, schmilzt unter Aufschäumen und Schwärzung bei 241° (Vorbad 235°), sublimiert unter

<sup>1)</sup> Hams Dissertation S. 91—92.

Jodausscheidung in gelben Kryställchen und löst sich tiefrot in konz. Schwefelsäure. *Löslichkeit*: Eisessig heiß leicht, kalt viel weniger; Xylol kochend leicht, kalt schwer; Tetrachlorkohlenstoff siedend ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0,1585 g gaben 0,1870 CO<sub>2</sub> und 0,0245 H<sub>2</sub>O.

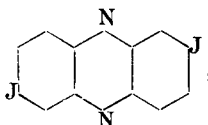
0,1217 g „ 0,1279 AgJ.

0,1062 g „ 6,5 cem Stickgas bei 21° u. 726 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	Gef.
C	32,14	32,17
H	1,84	1,84
N	6,25	6,64
J	56,69	56,78

Zinnchlorür und starke Salzsäure reduziert das Oxyd zu einem schwarzen, beim Verdünnen mit viel Wasser grün werdenden Niederschlag, der in konz. Salpetersäure gelöst, mit Wasser gefällt und nacheinander aus siedendem Eisessig und aus Xylol umkrystallisiert, reines

*Dijodphenazin,*

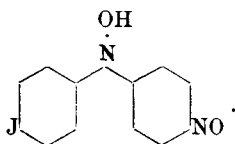


darstellt. Es bildet glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 235° (Vorbad 228°, einige Grade vorher Sintern), ist leicht sublimierbar und löst sich in Eisessig und Xylol reichlich beim Kochen, sehr viel weniger in der Kälte. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit blaugrüner,<sup>1)</sup> beim Verdünnen mit wenig Wasser in Rot umschlagender Farbe auf; mehr Wasser fällt es in gelben Flocken. Gelbe, rauchende Salpetersäure löst mit braunroter Farbe. Gleich seinem Oxyd zeigt es gegenüber Zinnchlorür und rauchender Salzsäure die „Chinhydroneaktion“.

0,1358 g gaben 0,1478 AgJ.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	Gef.
J	58,80	58,80

<sup>1)</sup> Über die Farbe vgl. die Bemerkung S. 120.

*p*-Jod-*p*'-nitrosodiphenylhydroxylamin,

Die dunkelrote Lösung E (S. 116) wird unter Kühlung angesäuert, die sauren Bestandteile durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln mit Äther und etwas Lauge entfernt und die durch Zusatz von Säure zu letzterer erzeugte Fällung mit der ursprünglichen vereinigt. Beim Verrühren mit kaltem, konz. Ammoniak löst sich ein Teil ( $E_1$ ) auf, während das Übrige erst auf Zusatz von doppeltnormaler Natronlauge (bis auf einen ununtersuchten schwarzen Rest) in Lösung geht. Beim Ansäuern der gekühlten Ätzlauge fällt ein brauner Niederschlag, dem die aus dem Filtrat in eben angegebener Weise (Ausäthern, Schütteln des Extrakts mit etwas Natronlauge usw.) zu gewinnende Säure hinzugefügt wird. Gesamtgewicht 2,8 g vom Schmelzp.  $170^{\circ}$ . Man krystallisiert mehrere Male aus siedendem Aceton (Tierkohle) um und erhält grünstichig gelbe, glänzende Blättchen, die konstant bei  $150\text{--}150,5^{\circ}$  unter Zersetzung und Schwärzung schmelzen und die oft erwähnten Eigenschaften der *p*-Nitrosodiphenylhydroxylamine zeigen — aber in Ammoniak sehr wenig löslich sind, wodurch sie sich von den bisher bekannten Vertretern und speziell vom Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin unterscheiden. *Löslichkeit*: Aceton heiß leicht, kalt mäßig; Wasser kochend ziemlich leicht, kalt schwer; Petroläther, Ligroin, Äther sehr schwer.

Daß Monojodnitrosodiphenylhydroxylamin vorliegt, zeigt Hrn. Hams Jodbestimmung:

0,1138 g gaben 0,0796 AgJ.

Ber. für  $C_{12}H_9O_2N_2J$   
J 37,35

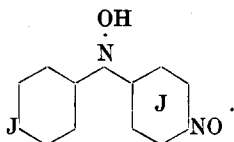
Gef.  
37,79

Beim Abdestillieren über etwa 20prozentiger Schwefel-

säure entsteht auch hier ein Kondensat, dessen spätere Fraktionen — wenn auch noch schwächer als die der entsprechenden Chor- und Bromverbindung (S. 97 und 112) — immerhin deutlich nach Nitrosobenzol bzw. Jodnitrosobenzol riechen.

Das Reduktionsprodukt des Jodnitrosodiphenylhydroxylamins zeigt die typischen Eigenschaften der p-Aminodiphenylamine und ist ohne Zweifel *Monojod-p-aminodiphenylamin*.

*Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin,*



Die Lösung  $E_1$  (S. 118) wird mit der ammoniakalischen Lösung jener am Anfang dieses Kapitels erwähnten 0,6 g Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin vereinigt und unter Kühlung angesäuert, wobei 2 g eines dunkeln Pulvers ausfallen; dem Filtrat werden, wie oben angegeben, die sauren Bestandteile entzogen (0,2 g) und dem Pulver hinzugefügt. Kocht man es mit Aceton und Tierkohle, so krystallisieren beim Erkalten braungelbe Warzen (Filtrat W), die — auch nach nochmaliger Krystallisation aus Aceton — unter Aufschäumen und Schwärzung bei  $157^\circ$  (Vorbad  $150^\circ$ ) schmelzen. Sie lösen sich blutrot in Alkalien und, obwohl weniger leicht, in Ammoniak und fallen beim Ansäuern unverändert aus. Diese Eigenschaften, ihr Verhalten bei der Reduktion, wobei eine Base mit typischen p-Aminodiphenylamineigenschaften entsteht, und die Analyse deuten darauf hin, daß ein mit etwas Monojodnitrosodiphenylhydroxylamin vermisches Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin vorliegt. Im ganzen standen nur 0,4 g zur Verfügung.

0,1257 g gaben 0,1225 g AgJ.

Ber. für  $C_{12}H_8O_2N_2J_2$   
J 54,50

Gef.  
52,65

Die oben erwähnte Acetonlauge W scheidet auf Zusatz von Petroläther alkalilösliche Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Aceton und Petroläther (Tierkohle) bei 155° (Vorbad 150°) schmelzen und 38 Proz. Jod enthalten, während sich für Monojodnitrosodiphenylhydroxylamin 37,5 Proz. berechnen.

Aus dem Ligroinauszug F (S. 116) krystallisieren beim Erkalten und nachfolgendem Einengen 5,8 g harte, orangefarbige Krystallwarzen, ein anscheinend kompliziertes Gemisch, aus dem auf recht mühsame Weise<sup>1)</sup> zwei, wie wir glauben, reine Stoffe von unaufgeklärter Natur in äußerst geringer Menge herausgearbeitet werden können:

1. Diamantglänzende, azobenzolrote Blättchen (0,4 g) mit grüngoldigem Metallschimmer, ohne Zersetzung bei 188,5° (Vorbad 175°) schmelzend und schön aus heißem Alkohol, Chloroform oder Ligroin krystallisierend. Nur einmal analysiert. Jodgehalt, nur mit Vorbehalt angegeben, 41,29 Proz.

2. Stark glänzende, orangerote (wenn rein, gelbe?) Krystalle vom Schmelzp. 240° (Vorbad 230°) nach wiederholter Krystallisation aus kochendem Eisessig, Pyridin und Xylol. Beim Erhitzen als Regen gelber Nadelchen sublimierend. Nach dem Verhalten (besonders gegen Zinnchlorür und Salzsäure) liegt ein Phenazin (oder Phenazinoxid) vor — *vielleicht* identisch mit dem S. 117 erwähnten Dijodphenazin? Dieses löst sich freilich mit blaugrüner, die Krystalle vom Schmelzp. 240° mit rubinroter Farbe in englischer Schwefelsäure; möglich, daß die blaugrüne Farbe Spuren einer Fremdsubstanz zuzuschreiben ist.

*Resultat:* Aus 45 g p-Jodnitrosobenzol und konz. Schwefelsäure wurden außer 0,16 g unverändertem Jodnitrosobenzol erhalten: Alkalilösliches 5 g; Alkaliunlösliches 24,45 g. An reinen oder fast reinen Substanzen:

<sup>1)</sup> Vgl. Hams Dissertation S. 97—100.



p-Jodnitrobenzol . . . . .	0,07 g
Dijodphenazin-N-oxyd . . . . .	7,1 g
p-Jod-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin . . . . .	2,5 g
Dijod-p-nitrosodiphenylhydroxylamin . . . . .	0,4 g
Rote Blättchen, Schmelzp. 188,5° . . . . .	0,4 g
Dijodphenazin??, Schmelzp. 240° . . . . .	0,05 g

An der Wiederholung des in quantitativer Beziehung recht unbefriedigenden und nur flüchtig ausgeführten Versuchs hinderten uns äußere Umstände.

#### p-Nitrosotoluol und konz. Schwefelsäure.

Die bei 25° hergestellte Lösung von 20 g p-Nitrosotoluol in 60 ccm Eisessig wird innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stunden unter beständigem Umrühren in 50 ccm eisgekühlte, konz. Schwefelsäure derart eingetragen, daß sich die anfangs steigende Temperatur dauernd auf 20—25° erhält. Nachdem die Flüssigkeit noch  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmerwärme aufbewahrt ist, wird sie auf 250 g Eis gegossen, dem man nachträglich noch die gleiche Menge kaltes Wasser hinzufügt. Sobald der ausfallende dunkel rotbraune, anfangs zum Teil ölige Niederschlag völlig erhärtet ist, wird er filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. (Filtrat = B).

Zur Entfernung von Dimethylphenazin verrieben wir ihn, ohne zu trocknen, im Mörser mit doppelt normaler Salzsäure, saugten ab, wuschen erst mit Salzsäure, dann mit Wasser (Filtrat = C) und zogen den rotbraunen Rückstand (12,3 g), nachdem er nochmals in feuchtem Zustand zerkleinert war, wiederholt mit zweifach normaler Natronlauge aus, filtrierten jedesmal rasch und wuschen erst mit Lauge (Gesamtverbrauch an dieser 250 ccm), dann mit Wasser nach. (Rückstand = E.) Die hell braunrote Lösung scheidet in wenigen Augenblicken unter gleichzeitiger Aufhellung lichtgelbe Flocken (0,04 g) ab, die sich durch ihren direkt bei 195—196° (gew. Therm.: unkor.) liegenden Schmelzpunkt sowie die Phenazinreaktion als *Dimethylphenazin-N-oxyd*<sup>1)</sup> zu erkennen geben.

E wird mit etwa 50 ccm kaltem Petroläther aus-

<sup>1)</sup> Theoretisches s. S. 90.

gezogen (Nichtgelöstes = P); aus dem stark eingeeengten Extrakt erscheint beim Erkalten (0,06 g) hellorange gefärbtes, aber gleichwohl fast reines Dimethylphenazin-N-oxyd (Schmelzp. 198°; gew. Therm.; unkorrr.; Phenazinreaktion). Das in der Mutterlauge Bleibende wird nach Entfernung des Lösungsmittels einige Zeit mit strömendem Dampf behandelt, wobei 0,15 g (vermutlich durch Spuren von p-Azotoluol verunreinigtes) *p*-Azoxytoluol (Schmelzp. direkt 67°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol und dann Ligroin 70° [konstant], ebenso Mischung und Typ) übergehen, während im Rückstand ein durch schwach erwärmte Salzsäure trennbares Gemisch von diesem mit Dimethylphenazin-N-oxyd hinterbleibt. Letzteres fällt beim Alkalisieren des sauren Extrakts in gelben Flocken aus (0,05 g, Schmelzp. 200°; Reaktionen), während die nicht gelösten, rotbraunen Krystalle (0,5 g) direkt bei 58° und nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 70° schmelzen (hellgelbe Nadeln, identisch mit einem Kontrollpräparat von p-Azoxytoluol); der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Mutterlauge (Schmelzp. 64—80°) enthält Azoxy- (und vielleicht etwas Azo-)toluol<sup>1)</sup> nebst Spuren von Dimethylphenazinoxid oder Dimethylphenazin (getrennt von ersteren durch warme Salzsäure; Phenazinreaktion).

P (11,6 g) ergibt bei der Behandlung mit strömendem Dampf (unter Hinterlassung eines braunschwarzen Rückstandes W von 10,5 g) ein schwach gelbes, 13,7 Liter betragendes, von Krystallen durchsetztes Destillat, das in zwei Fraktionen P' und P'' von ungefähr 2 bzw. 12 Litern<sup>2)</sup> aufgefangen wird. P' hinterläßt, nachdem

<sup>1)</sup> Nebenbei bemerkt, löst sich p-Azoxytoluol in kaltem Aceton sehr leicht, p-Azotoluol aber ziemlich schwer. Auch kaltes Gasolin löst den Azokörper viel schwerer.

<sup>2)</sup> Die Filtrate P' und P'' enthalten 0,137 g (Gewicht im Text nicht berücksichtigt) mittels Benzol extrahierbares und (bis auf etwas Harz und Spuren von Azo- und Azoxytoluol) in doppelt normaler Salzsäure bei 17° lösliches Dimethylphenazin nebst geringeren Mengen Dimethylphenazinoxid.

es filtriert und mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen ist, 0,05 g orangeroter Nadeln, die nach einmaliger KrySTALLISATION aus heißem Alkohol oder Aceton konstant bei 144° schmelzen und sich an Hand eines Vergleichspräparats als *p,p'*-Azotoluol erweisen. Der Filtrerrückstand von P'' — gelbe Nadeln im Gewicht von 0,8 g — wird bei Zimmertemperatur einige Male mit doppeltnormaler Salzsäure ausgezogen, wobei ein 0,2 g wiegendes, bei 50 bis 58° schmelzendes Gemisch von *p,p'*-Azoxytoluol und äußerst wenig *p,p'*-Azotoluol zurückbleibt, während das saure Extrakt beim Alkalisieren 0,6 g hellgelber Flocken vom Schmelzp. 159° abscheidet, die nach einmaligem Umlösen aus siedendem Ligroin rein sind (0,5 g) und sich als das unten beschriebene *Dimethylphenazin* erweisen.

Der Destillationsrückstand W wird filtriert, getrocknet und so oft (6—7 mal) mit hochsiedendem Ligroin<sup>1)</sup> ausgekocht, bis dieses sich nur noch schwach gelb färbt und beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Aus dem Extrakt schießen bräunlichgelbe Nadeln von fast reinem *Dimethylphenazin-N-oxyd* an (1,2 g; Schmelzp. 196—198°; gew. Therm., unkor.), aus dem stark eingengten Filtrat weitere 1,45 g vom Schmelzp. 175°. Die Mutterlauge hinterläßt bei völligem Verdunsten ein Öl mit einigen Krystallen (W<sub>1</sub>, S. 124).

Aus C (S. 121) krystallisieren nach mehrstündigem Stehen bei 0° orangegelbe Nadeln von salzsaurem *Dimethylphenazin-N-oxyd*, die beim Waschen mit Wasser schwefelgelb werden, indem sie sich in die Base (Schmelzp. 200°; 0,05 g) verwandeln. Das Filtrat scheidet auf Zu-

<sup>1)</sup> Das bei der Extraktion zurückbleibende dunkelbraune Pulver (6,5 g) wurde zur Beseitigung der letzten Spuren von *Dimethylphenazin* und *Dimethylphenazin-oxyd* 21 mal mit je 45 ccm zweifach normaler Salzsäure ausgekocht (wobei es um 0,6 g abnahm) — aber auch der letzte Auszug gab mit Zinnchlorür, wie die vorangehenden, eine schwache, erst nach 1—1½ stündigem Stehen deutlich sichtbare, grüne Abscheidung (Phenazinreaktion). Das schließlich Hinterbleibende (5,9 g) löste sich in den gebräuchlichen Mitteln äußerst wenig, leichter in kochendem Nitrobenzol auf.

satz von Lauge krystallinische Flocken (0,3 g) ab, die mit H (s. unten) vereinigt werden.

Auf Zusatz von Natriumhydroxyd zu B (S. 121) fällt ein braunorange gefärbter Niederschlag H aus (3,5 g), der zusammen mit den erwähnten Flocken mit Ligroin ausgekocht wird, wobei ein zum Teil in verdünnter Salzsäure lösliches, die Phenazinreaktion nicht zeigendes, hell rotbraunes Pulver (2,1 g, ununtersucht) zurückbleibt. Aus der Ligroinlösung schießen teils beim Abkühlen, teils beim Einengen 1,1 g orangebraune, aber dennoch ziemlich reine Krystalle von Dimethylphenazin-N-oxyd an (Schmelzpt. 197°; Mutterlauge = H<sub>1</sub>), die mit den früher erhaltenen Anteilen derselben Substanz (0,06 g, Schmelzpt. 198°; 0,05 g, Schmelzpt. 200°; 0,04 g, Schmelzpt. 195—196°: 1,2 g, Schmelzpt. 195—198°; 1,45 g<sup>1)</sup>, Schmelzpt. 175°) vereinigt und aus Ligroin, teilweise auch aus Alkohol, bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert wurden.

H<sub>1</sub> sondert beim Konzentrieren bräunlichgelbe Krystalle (Filtrat derselben = H<sub>2</sub>) ab (0,2 g, Schmelzpt. 140 bis 152°), die nach 23 stündiger Dampfdestillation außer einem Rückstand R ein Destillat von reichlich 4 Litern ergeben. Dies hinterläßt beim Filtrieren 0,14 g fast reines Dimethylphenazin, während das Filtrat an Benzol 0,04 g gelber, aus Dimethylphenazin und seinem Oxyd bestehender (nicht ganz ölfreier) Nadeln abgibt.

R enthält hell goldgelbe, seidenglänzende Nadeln und braunes, von diesen mechanisch trennbares Harz. Die Nadeln sind nicht ganz reines Dimethylphenazin-N-oxyd (etwa 0,04 g). Aus dem Harz läßt sich die ungefähr gleiche Menge derselben Base mit heißer, doppeltnormaler Salzsäure ausziehen.

W<sub>1</sub> (S. 123) wurde mit dem Verdampfungsrückstand von H<sub>2</sub> vereinigt und so lange mit strömendem Dampf behandelt (34 Stunden), bis das etwa 7 Liter betragende Destillat nur noch schwach opalisierte. Das reichlich

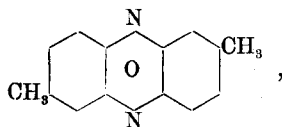
<sup>1)</sup> Diese (s. S. 123) werden zunächst aus Ligroin umkrystallisiert, bis sie ebenfalls bei etwa 196° schmelzen.

von orangeroten und gelben Krystallen durchsetzte Kondensat wurde filtriert (Filtrat = F) und der Rückstand (0,54 g) wiederholt mit zweifach normaler Schwefelsäure ausgekocht, wobei 0,23 g eines gegen  $45^{\circ}$  schmelzenden, orangefarbigem Gemischs von Azoxy- und Azotoluol zurückblieben. Als das saure Extrakt — ohne Rücksicht auf die beim Erkalten des ersten Auszugs sich abscheidenden, goldgelben Nadeln von Dimethylphenazinsulfat — alkalisiert wurde, fielen 0,2 g nahezu reines Dimethylphenazin (Schmelzp. direkt  $158^{\circ}$ ) in schwefelgelben Krystallflocken aus.

F gab beim Durchschütteln mit Benzol an dieses 0,07 g etwas schmierige, gelbe Nadeln ab, die starke Phenazinreaktion zeigten und wohl auch Azo- und Azoxytoluol enthielten.

Der im Kolben hinterbleibende Destillationsrückstand von ( $W_1 + H_2$ ) bestand zur Hauptsache aus einer schellackartigen Masse, aus der sich mit heißer doppeltnormaler Salzsäure geringe Mengen einer Base ausziehen ließen; da das Extrakt verloren ging, war es nicht möglich, das wahrscheinlich darin befindliche Dimethylphenazin-N-oxyd zu identifizieren.

*Dimethylphenazin-N-oxyd,*



bildet hell goldgelbe, seideglänzende, bei  $204\text{--}205^{\circ}$  (Vorbad  $190^{\circ}$ ) schmelzende Nadeln, die sich in Alkohol und Ligroin in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer, in kaltem Äther ziemlich schwer, in Gasolin auch in der Hitze schwer und in Eisessig schon bei Zimmertemperatur leicht lösen. Siedendes Wasser nimmt geringe Mengen mit strohgelber Farbe auf und scheidet sie größtenteils beim Abkühlen in hellgelben Flimmern oder Nadelchen wieder ab; die der wäßrigen, farblosen Lösung

eigene, äußerst schwache gelbgrüne Fluoreszenz verschwindet bei Zusatz von Mineralsäuren, wobei die Farbe schwach gelblich wird, und beim Erwärmen. Beim Erhitzen der Base sublimieren gelbe Nadelchen.

0,1749 g gaben 0,4797 CO<sub>2</sub> und 0,0876 H<sub>2</sub>O.

0,0975 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 20° u. 725 mm Druck.

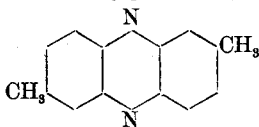
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	75,00	74,80
H	5,35	5,59
N	12,50	12,52

Dimethylphenazinoxid löst sich in kalter konz. Salzsäure größtenteils, aber nicht vollständig<sup>1)</sup> mit tief goldgelber Farbe, beim Erwärmen leicht ohne Rückstand auf; beim Abkühlen erscheint das Chlorhydrat, besonders reichlich beim Verdünnen mit Wasser. Doppeltnormale Salzsäure löst die Base schon bei schwachem Erwärmen leicht, in der Kälte zunächst fast vollständig, aber schon nach wenigen Augenblicken krystallisieren — besonders schnell beim Reiben — hell orangegelbe, glänzende Nadelchen des Chlorhydrats in reichlicher Menge; dies Salz wird beim Betupfen mit Wasser infolge von Hydrolyse schwefelgelb.

Gegen doppeltnormale Schwefelsäure zeigt Dimethylphenazinoxid das gleiche Verhalten wie gegen verdünnte Salzsäure.

Mit Wasserdampf ist es spurenweise flüchtig; das Destillat ist klar, fluoresciert schwach und enthält nur etwa 0,008 g unreines N-Oxyd im Liter.

*Dimethylphenazin,*



Mit konz. Salzsäure und Zinnchlorür gibt Dimethylphenazin-N-oxyd die „Phenazin“-reaktion. Kocht man es

<sup>1)</sup> Außer, wenn man *sehr* viel Säure nimmt; dann aber fällt beim Verdünnen mit Wasser das Salz nicht aus.

mit diesen Agenzien, filtriert den sogleich ausfallenden, grünen Chinhydronniederschlag ab und erhitzt ihn einige Zeit mit alkalisiertem Wasser, so wird er (schmutzig-) weiß, indem er sich in das bereits erwähnte Dimethylphenazin verwandelt. Letzteres ist nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol rein; Schmelzp. 162,5 bis 163°, ebenso das direkt erhaltene Präparat (s. oben) und die Mischung. Es krystallisiert in (bis 2 cm) langen, seideglänzenden, hellgelben oder auch glasglänzenden, stark lichtbrechenden Nadeln, zeigt die „Phenazin“-reaktion, sublimiert unzersetzt, ist schwer mit Dampf flüchtig — kurz, es gleicht dem Phenazin in allen Stücken. Sonderbarerweise ergab die Analyse etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Stickstoff.

0,1250 g	gaben	0,3750 CO <sub>2</sub>	und	0,0646 H <sub>2</sub> O.
0,0928 g	„	0,2726 CO <sub>2</sub>	„	0,0474 H <sub>2</sub> O.
0,0702 g	„	9,0 ccm Stickgas	bei 15° u. 714 mm Druck.	
0,0703 g	„	8,8 ccm	„ 17° „ 733 mm	„
	Ber. für	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	Gef.	
C	80,77		80,18	80,10
H	5,67		5,74	5,68
N	13,46		14,09	13,93

Alkohol löst es kochend sehr leicht, kalt mäßig leicht; Ligroin heiß sehr leicht, kalt schwer; Äther ziemlich leicht, Gasolin etwas schwer in der Kälte, viel leichter beim Erwärmen; Wasser selbst kochend nur schwer, noch schwerer als das Dimethylphenazin-N-oxyd; bei rascher Abkühlung erscheinen flimmernde, etwas gelbliche Nadelchen, deren beinahe farbloses Filtrat nicht fluoresciert.

Doppeltnormale Salz- oder Schwefelsäure nimmt die Base mit goldgelber Farbe schon bei ganz schwachem Erwärmen auf und setzt sie beim Verdünnen mit Wasser oder beim Alkalisieren wieder ab. Aus der Lösung in warmer, 2fach normaler Schwefelsäure krystallisieren beim Erkalten reichlich goldgelbe Nadelchen (wohl das Sulfat), daher sich auch die Base in verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nur sehr unvollständig löst; übrigens scheiden sich auch aus der kalt bereiteten

Lösung des Dimethylphenazins in *wenig* doppelt normaler Salzsäure ähnlich aussehende Kryställchen (des Chlorhydrats?) ab, wenn man die (übersättigte) Flüssigkeit einige Zeit mit dem Glasstab energisch reibt. 45 prozentige Schwefelsäure löst Dimethylphenazin mit dunkel-orangeroter Farbe klar auf; nach kurzer Zeit — besonders beim Reiben — fallen goldgelbe Nadeln aus (Sulfat?); auf Zusatz des 3—4 fachen Volumens Wasser entsteht eine goldgelbe, klare Lösung, die allmählich lichtgelbe Nadelchen der freien Base absondert.

Mit strömendem Dampf ist Dimethylphenazin mäßig leicht flüchtig; aus dem Destillat setzt es sich reichlich in krystallinischen, gelblichen Flocken ab; in Lösung verbleiben pro Liter etwa 0,01 g. Man kann es daher mittelst Dampf ziemlich gut von seinem N-Oxyd trennen.

Aus 20 g p-Nitrosotoluol und konz. Schwefelsäure wurden erhalten:

Dimethylphenazin-N-oxyd . . . . .	4 g
Dimethylphenazin . . . . .	0,95 g
p-Azoxytoluol . . . . .	0,55 g
p-Azotoluol . . . . .	0,05 g
Gemisch von Azoxy- und Azotoluol . . . . .	0,5 g
Amorphes, dunkelbraunes Pulver (S. 123, Note 1) .	6,5 g
Hell rotbraunes Pulver (S. 124) . . . . .	2,1 g
Harz (nicht gewogen).	

Zürich, Analyt.-Chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

---

(Geschlossen den 13. Juni 1911.)



# Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

## XVI. Über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls;

von *Richard Willstätter* und *Max Utzinger*.

(Eingelaufen am 1. Mai 1911.)

### Theoretischer Teil.

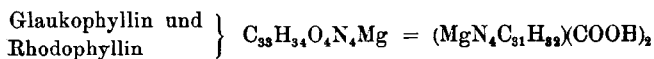
#### Die beiden Chlorophyllkomponenten.

Unsere Untersuchung behandelt die Beziehungen zwischen Chlorophyll und seinen Abbauprodukten hinsichtlich der Zusammensetzung und in bezug auf die verschiedenen Wege der Umwandlung. In der Klärlegung dieser Beziehungen erreichen wir hier nur einen Anfang trotz des Umfanges der Arbeit und der Mitbenutzung von Resultaten aus weiteren noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen. Noch viel mehr Arbeit ist erforderlich, um den Zusammenhang zwischen den Chlorophyllderivaten und die Funktionen in ihren Molekülen aufzuklären. Sie ist notwendig; auch jede Mühe, die Formeln um zwei Wasserstoffatome höher oder niedriger festzustellen, ist für die Kenntnis der Umwandlungen nützlich. Diese Lehre gibt das Beispiel des Blutfarbstoffs, bei dem die ersten Versuche, Strukturformeln aufzustellen, an der mangelnden Kenntnis der Atomgruppen, der Funktionen im Molekül des Hämins, scheitern.

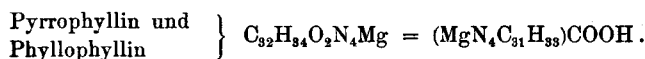
Bisher hat der Abbau von Chlorophyll mit Alkalien<sup>1)</sup> zu komplexen Magnesiumverbindungen geführt: zum

<sup>1)</sup> R. Willstätter und A. Pfannenstiel, diese Annalen 358, 205 (1907); R. Willstätter und H. Fritzsche, diese Annalen 371, 33 (1909).

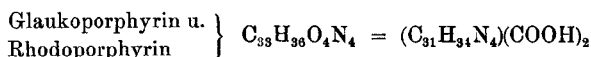
Chlorophyllin, das als dreibasisch gilt, dann zu den Dicarbonsäuren



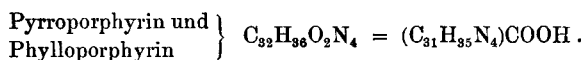
und zu den Monocarbonsäuren



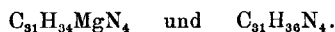
Durch Austritt von Magnesium entstehen daraus die Porphyrine, nämlich die zweibasischen



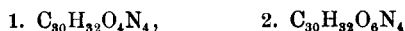
und die einbasischen



Denken wir uns Carboxyl durch Wasserstoff ersetzt, so leiten sich von den Phyllinen und Porphyrinen die Stammsubstanzen ab:



Andere Abbauprodukte liefert die Zersetzung des Chlorophylls durch Säure und die Verseifung des so entstehenden Phäophytins:<sup>1)</sup> die Phytochlorine und Phytorhodine. Von den beiden Reihen sind die wichtigsten Vertreter, die Derivate des unversehrten Chlorophylls beliebiger Herkunft, 1. das Phytochlorin e, 2. das Phytorhodin g, denen die Formeln



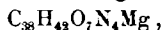
mit allem Vorbehalt zugeschrieben worden sind. Zwischen diesen Phäophytinderivaten und den Porphyrinen gibt es mit einer Ausnahme<sup>2)</sup> noch keine Beziehung.

Für die sämtlichen Verbindungen ist das best-

<sup>1)</sup> R. Willstätter und F. Hocheder, diese Annalen **354**, 205 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **371**, 98 (1909).

definierte Ausgangsmaterial bisher das „krystallisierte Chlorophyll“<sup>1)</sup> nach Borodin gewesen:



das jetzt Äthylchlorophyllid genannt wird.<sup>2)</sup>

Unsere Auffassung von den Chlorophyllderivaten ist heute vor allem dadurch beeinflusst und verändert, daß wir zufolge unseren letzten Mitteilungen<sup>3)</sup> das Chlorophyll in Übereinstimmung mit der alten Annahme von Stokes als ein Gemisch von zwei Farbstoffen erkennen: vom blaugrünen Chlorophyll a und dem gelbgrünen Chlorophyll b. Die Tatsachen sind neu zu ordnen, namentlich ist dies für die wichtigen Spaltungsprodukte Phytochlorin e und Phytorhodin g erforderlich; und die veröffentlichten Formeln, wenigstens für die vor längerer Zeit beschriebenen Verbindungen, sind abzuändern. Es fragt sich, welche Chlorophyllderivate zu jeder der beiden Chlorophyllkomponenten gehören und in welchem Verhältnis diese zueinander stehen.

Aus einer Arbeit von Willstätter und Isler, die in einigen Monaten veröffentlicht werden soll, sei mitgeteilt, daß die beiden Farbstoffe Magnesium sowie Phytol in annähernd gleichen Mengen enthalten. Auch im Phytochromin sind sie nahe verwandt. Wir finden, sie sind Derivate ein und desselben Kerns, die auf verschiedenen Oxydationsstufen stehen und sie haben sich beide zu dem nämlichen Pyrroporphyrin abbauen lassen.

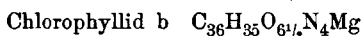
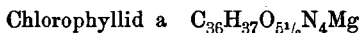
Schon die Analyse der in vollkommen einheitlichem und reinem Zustand dargestellten Methylchlorophyllide, die wir aus einer noch unveröffentlichten Arbeit von Willstätter und Stoll entnehmen, läßt die nahe Verwandtschaft erkennen. Für diese krystallisierten Chlorophyllide, in denen einfach der Phytolrest des Chlorophylls durch Methyl ersetzt ist — sonst ist entweder gar keine oder nur eine sehr geringe Veränderung im

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. M. Benz, diese Annalen 358, 267 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 378, 25 (1910).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 380, 154 und 177 (1911).

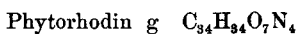
Chlorophyll eingetreten — ergibt die Analyse folgenden einfachsten Ausdruck<sup>1)</sup>:



Die Borodinschen Krystalle zeigen nach dem Trocknen im Vakuum bei 105°, wobei sie gebundenen Äther und Wasser abgeben, die Zusammensetzung  $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{O}_{5\frac{1}{2}}\text{N}_4\text{Mg}$  und sind als isomorphes Gemisch der mit den zwei Methylverbindungen korrespondierenden Äthylderivate zu betrachten.<sup>2)</sup>

Von den früher beschriebenen Chlorophyllderivaten enthält das von Säuren erzeugte Phäophytin und das mit Alkali gebildete Chlorophyllin die ganze Chlorophyllsubstanz, sie sind also Derivate der Chlorophylle a und b. Alle anderen Phylline und die entsprechenden Porphyrine sind Derivate von Chlorophyll a. Von derselben Komponente leitet sich das eine der zwei Phäophytinspaltungsprodukte ab: Phytochlorin e; das andere, Phytorhodin g, ist ein Derivat von Chlorophyll b und es ist überhaupt das einzige bisher genauer untersuchte Abbauprodukt dieser Komponente.

Die im experimentellen Teil begründeten Formeln für  
Phytochlorin e  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{N}_4$   
und für



bringen auch das Verhältnis zwischen den beiden Chlorophyllfarbstoffen zum Ausdruck.

Es ist eine sehr merkwürdige Tatsache, die freilich noch weitere Untersuchung fordert, daß die zwei gelben Pigmente der Chloroplasten sich in ihrer Zusammensetzung  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$  und  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$  nur durch die Oxydationsstufe unter-

<sup>1)</sup> Die Formeln mit halben Sauerstoffatomen hat man sich, wie die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, nicht verdoppelt zu denken, sondern sie drücken vielleicht die Bildung von Halhydraten der Lactame aus.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 380, 183 (1911); vgl. M. Tswett, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3139 (1910).

scheiden, und daß auch die Differenz zwischen den zwei grünen Farbstoffen in einem Molekül Sauerstoff besteht. Dies spricht dafür, daß dem Chlorophyll außer der physikalischen auch eine chemische Funktion bei der Assimilation der Kohlensäure zukommt.

### Phytochlorine und Phytorhodine.

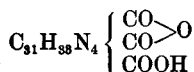
In unseren ersten Untersuchungen sind zahlreiche Chlorophyllderivate beschrieben worden, die sich in zwei Gruppen einreihen ließen: Phytochlorine, die in indifferenter Lösung grünen, und Phytorhodine, die in den Lösungen roten. Sie haben hauptsächlich als Substrat gedient, um ein allgemeines Verfahren für die Trennung und Bestimmung der Chlorophyllderivate zu schaffen. Dieses, die Methode von Willstätter und Miegl<sup>1)</sup>, ist vom Beginn der Untersuchung bis heute fruchtbar, geradezu unentbehrlich gewesen. Davon abgesehen, ist den meisten Chlorinen und Rhodinen von Anfang an kein größeres Interesse zugeschrieben worden, weil sie aus nicht unversehrtem Chlorophyll gewonnen waren. Aber zwei von diesen Spaltungsprodukten, die schon einleitend erwähnten, sind ein für allemal in den Vordergrund des Interesses gerückt.

Die Analyse des typischen Phytochlorins e wie auch anderer Chlorophyllderivate wird erschwert durch das Auftreten in mehreren Formen, die sich durch das Plus oder Minus von Wasser unterscheiden. Es ist gelungen, die zwei Formen von Phytochlorin e rein darzustellen. Die wasserreichere läßt sich zwar nicht durch Trocknen im Vakuum bei 105°, aber durch mehrtägige Einwirkung von verdünnter Salzsäure in die zweite Form überführen. Da die Zusammensetzung der beiden Modifikationen den Formeln  $C_{34}H_{36}O_6N_4$  und  $C_{34}H_{34}O_5N_4$  entspricht, und da die Verbindung ein gut krystallisiertes Trikaliumsalz und einen schönen Trimethylester bildet,

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 350, 1 (1906).

der durch Alkalien wieder zum Chlorin verseift wird, so liegt die Vermutung sehr nahe, daß das Phytochlorin als eine Tricarbonsäure und als Lactamdicarbonsäure auftritt. Ein inneres Säureanhydrid



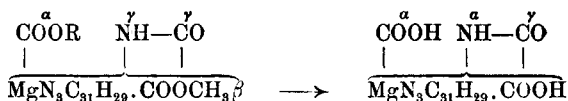
ist die zweite Form nicht, denn sie nimmt nicht weniger Ammoniakgas auf, als die erste und sie wird von Alkalien nicht verseift. Aber obwohl die Tricarbonsäureformel die einfachste ist, halten wir dennoch die Auffassung für richtiger, daß auch die Form mit 6 At. Sauerstoff eine Lactamgruppe enthält, wahrscheinlich als ein Lactamhydrat. Auch die Trikaliumverbindung fassen wir als Salz der Lactamform auf, und diese Betrachtung gilt vielleicht auch für den Trimethylester. Es wird so erklärt, daß die beiden Modifikationen von Phytochlorin e gar nicht wesentlich verschieden sind. Hauptsächlich spricht dafür die Beziehung zu den Phäophorbiden und zum Chlorophyll. Die Frage der Form des dritten Carboxyls im Phytochlorin ist nämlich mit einer viel wichtigeren verknüpft, die das dritte Carboxyl im Chlorophyll (a) betrifft.

Im Chlorophyll und Äthyl- oder Methylchlorophyllid ist keine freie Carboxylgruppe nachweisbar. Ein Carboxyl ( $\alpha$ ) bildet mit Phytol im Chlorophyll, mit niedrigen Alkoholen in den krystallisierten Alkylchlorophylliden eine *leicht verseifbare* Estergruppe; ein zweites Carboxyl ( $\beta$ ) ist mit Methylalkohol verbunden zu einer *schwer verseifbaren* Estergruppe. Daß ein drittes Carboxyl ( $\gamma$ ) latent vorhanden ist, dafür spricht die Bildung von Chlorophyllintrialium und Chlorophyllintrimethylester.<sup>1)</sup> Dieses Carboxyl ist in der Form eines Lactams anzunehmen, gebunden an ein Stickstoffatom, das mit  $\gamma$  bezeichnet werden soll.

<sup>1)</sup> R. Willstätter und H. Fritzsche, diese Annalen 371, 51 (1909).

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Chlorophyll und Chlorophyllide schlägt die grüne Farbe zuerst in intensives Braun um (gelbbraun bei der Komponente a, rot bei b), dann kehrt in einigen Minuten in dem alkalischen Medium die ursprüngliche Chlorophyllfarbe zurück.<sup>1)</sup> Für die Reaktionen des Chlorophylls wird man in einer Theorie für diese „braune Phase“ den Schlüssel finden.

Wir versuchen das Verhalten des Chlorophylls als ein „Umlactamisieren“ zu erklären, als eine Öffnung des vorhandenen Lactamringes und erneutes Schließen eines ähnlichen, aber alkalibeständigen Ringes aus einer anderen Aminogruppe mit einem der bei der Verseifung freierwerdenden Carboxyle  $\alpha$  oder  $\gamma$ , z. B.



Während der braunen Phase denken wir uns die komplexe Bindung des Magnesiums unterbrochen. Die Phase würde uns nicht erklärlich scheinen, wenn man annehmen wollte, daß bei der Verseifung lediglich die Lactamgruppe geöffnet würde und bliebe. Mit einer analogen braunen Phase, wie sie Chlorophyll zeigt, gehen aus den Phäophytinen und den Phäophorbiden Phytochlorin e und Phytorhodin g hervor. In diesen Spaltungsprodukten wird daher ein Carboxyl lactamartig gebunden sein. Damit stehen viele Beobachtungen im Einklang.

An die Stelle des normalen Phytochlorins e, das in 3 prozentiger Salzsäure löslich ist, treten nach gewissen Umwandlungen, die das Chlorophyll beim Stehen in den Lösungen erleidet, zwei schwächer basische, nämlich erst in 10 prozentiger Salzsäure lösliche Phytochlorine. Aus rohen Extrakten wird infolge einer Veränderung des Chlorophylls das Phytochlorin f durch die Phäophytinhydrolyse erhalten, welches genau halb so viel Ammoniak

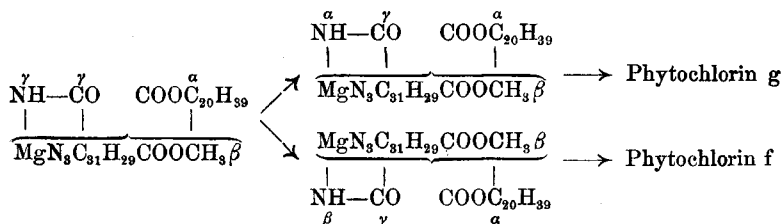
<sup>1)</sup> Diese Reaktion ist bereits von H. Molisch, Ber. d. deutsch. botan. Ges. 14, 16 (1896) beobachtet worden.

bindet wie das isomere Chlorin e und daher wahrscheinlich eine Dilactammonocarbonsäure darstellt:

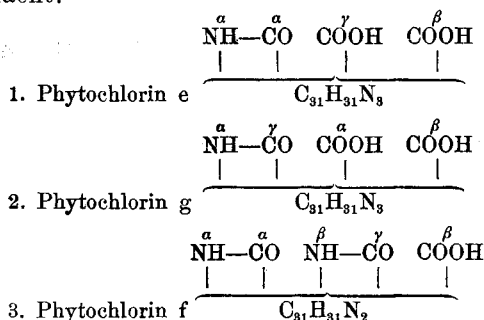


aus gereinigten, z. B. petrolätherischen Chlorophylllösungen entsteht ein in den basischen Eigenschaften ähnliches, aber im übrigen von ihm verschiedenes sehr unbeständiges Phytochlorin, das mit g zu bezeichnen ist.

Die Veränderungen des Chlorophylls in den Lösungen verraten sich dadurch, daß die braune Phase mit Alkalien nicht mehr auftritt. Daher ist es wahrscheinlich, daß der Lactamring des Chlorophylls sich in einen neuen beständigen umgeformt hat und zwar je nach den Bedingungen in verschiedener Weise:



Dann führt die Eliminierung des Magnesiums und Verseifung nicht zum Phytochlorin e, sondern zu den isomeren Chlorinen. Nicht als eine fertige Formulierung, sondern nur mit Vorbehalt für die Einzelheiten wird diese Annahme durch die folgenden Formeln deutlich gemacht:

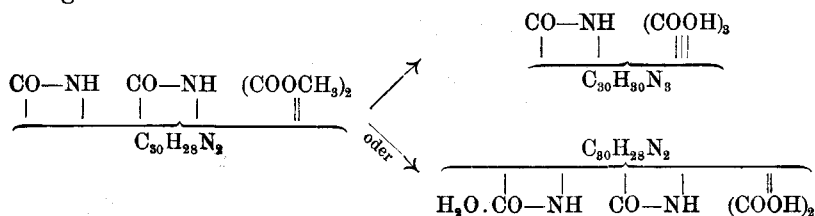


Die Phytochlorine e, f und g werden beim Erhitzen mit konz. alkoholischer Kalilauge zu den Porphyrinen



abgebaut, die früher aus den Phyllinen bei der Abspaltung des Magnesiums erhalten worden sind. Diese Umwandlung der Phytochlorine besteht in der Abspaltung von Carboxylen, in der Öffnung ihrer Lactamgruppe und wahrscheinlich überdies in einer Veränderung, die die Zusammensetzung nicht beeinflusst, aber das Molekül beständiger macht und die Neigung zur Lactambildung aufhebt. Die Endprodukte dieses Abbaus sind aus Phytochlorin e Phylloporphyrin und das in der Stellung des Carboxyls davon verschiedene Pyrroporphyrin aus den Phytochlorinen f und g. Da manche Beobachtungen darauf hindeuten, daß die Lactamringe der Phytochlorine sehr beständig sind, so ist es ziemlich wahrscheinlich, daß im Phylloporphyrin Carboxyl  $\alpha$ , in Pyrroporphyrin  $\gamma$  erhalten ist.

Das Phytorhodin g geht durch die Phäophytinspaltung aus der Chlorophyllkomponente b hervor und entspricht der Zusammensetzung  $C_{34}H_{34}O_7N_4$ . Es weist nach der Bildung der Salze und des Trimethylesters drei saure Gruppen auf. Der Entstehung dieser Verbindung mit 7 At. Sauerstoff bei der Verseifung des Methylphäophorbids, das nach der Analyse des Hrn. Stoll nur 6 At. Sauerstoff enthält, versuchen folgende Formulierungen<sup>1)</sup> gerecht zu werden:



Phytorhodin g kann also eine Tricarbonsäure sein und das siebente Sauerstoffatom als Bestandteil einer Lactamgruppe enthalten oder es existieren in ihm viel-

<sup>1)</sup> Falls Phäophorbid und Chlorophyll b nur eine Lactamgruppe besitzen und einen Sauerstoff in anderer Bindungsweise, dann wird Phytorhodin g auch nur zwei Carboxyle und eine Lactamgruppe enthalten, und zwar diese in Hydratform.

leicht zwei Carboxyle frei, und zwei in Form von Lactamgruppen, die mit einem Molekül Wasser verbunden sind.

Das Phytorhodin g läßt sich, da es durch Erhitzen mit Alkalien in amorphe unlösliche Produkte verwandelt wird, nicht zu den Porphyrinen abbauen. Aber diese Umwandlung, und zwar zum Pyrroporphyrin als Endprodukt, ist mit dem an Stelle von Rhodin g mitunter auftretenden schwach basischen Phytorhodin i gelungen, dem Analogon der Phytochlorine f und g.

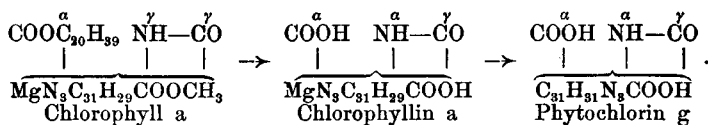
### Die Chlorophylline.

Wenn man den Abbau des Chlorophylls in umgekehrter Reihenfolge der Reaktionen als bei der Darstellung von Phytochlorin e und Phytorhodin g aus Phäophytin vornimmt, nämlich zuerst vorsichtige Verseifung durch Alkali, dann Spaltung der komplexen Magnesiumverbindung durch Säure ausführt, dann ist das Ergebnis ein anderes. Man ist auf diese Weise noch niemals zu den als normal betrachteten Spaltungsprodukten gelangt, sondern die Chlorophyllkomponente a bildet das unbeständige Phytochlorin g, die Komponente b auch ein neues schwächer basisches Rhodin. Dennoch läßt sich die Verseifung mit Alkali auch so leiten, daß das Ergebnis ganz glatt das von jeher gesuchte ist, nämlich die Bildung von Phytochlorin e und Phytorhodin g bei der Zersetzung des Chlorophyllins. Durch vorsichtige Verseifung in der Kälte entsteht nämlich z. B. aus der Komponente a das Chlorophyllin, dessen magnesiumfreies Derivat das Phytochlorin g ist, in der Hitze hingegen, am besten beim Eintragen des reinen isolierten Chlorophylls oder der Chlorophyllide in konzentrierter Pyridinlösung in siedende methylalkoholische Kalilauge, entsteht ein neues Chlorophyllin (Isochlorophyllin), das beim Eliminieren des komplex gebundenen Metalls reines Phytochlorin e liefert. Ähnlich verschieden verläuft auch die Verseifung des Phäophytins, aber bei diesem ist das Resultat nur dann der kalten Verseifung von

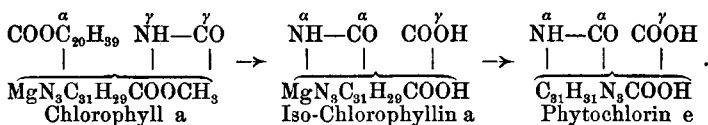
Chlorophyll analog, wenn das Phäophytin durch Lösungsmittel (Äther) verdünnt wird. Unverdünnt wird die Substanz in der Kälte analog verseift wie Chlorophyll in der Hitze; daher rührt der Unterschied zwischen den beiden Wegen des Abbaus.

Der verschiedene Verlauf der Hydrolyse wird durch die *Lactamtheorie der braunen Phase* sehr gut erklärt:

1. Bei der Verseifung in der Kälte wird zuerst die Lactamgruppe geöffnet, dann<sup>1)</sup> verbindet sich überwiegend das freiwerdende Carboxyl  $\gamma$  mit dem Stickstoffatom  $\alpha$  zu einem neuen Lactam, ehe das durch Verseifung des Esters langsamer freiwerdende Carboxyl  $\alpha$  dazu imstande ist. Die Spaltung mit Säure ergibt dann das nämliche Phytochlorin g, das auch aus der Phäophytinspaltung eines beim Stehen umlactamisierten Chlorophylls hervorgeht:



2. Bei der Verseifung in der Hitze wird das Carboxyl aus seiner Estergruppe sehr rasch frei und kann infolgedessen dem Carboxyl  $\gamma$  in der Bildung des Lactams mit dem Stickstoffatom  $\alpha$  zuvorkommen. Wenn aber ein Umlactamisieren des Chlorophylls beim Stehen stattgefunden hat, so kann das veränderte Chlorophyll nicht mehr Phytochlorin e liefern:

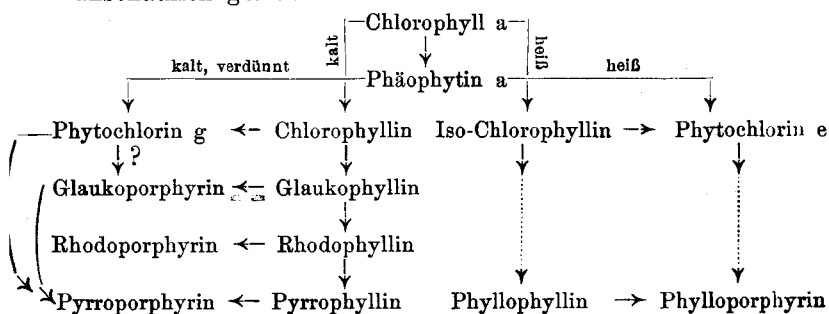


<sup>1)</sup> Diese Reihenfolge im Angriff des Alkalis auf die Carboxyle  $\gamma$  und  $\alpha$  ergibt sich aus einer Beobachtung von Willstätter und Hug (diese Annalen 380, 206 [1911]): Wird die Verseifung in ätherischer Lösung vorgenommen und nach dem Auftreten der braunen Phase sofort viel Wasser zugefügt, so geht die Hauptmenge wieder als alkalilunlöslicher grüner Farbstoff in den Äther. Erst bei längerer Einwirkung wird der Farbstoff alkalilöslich durch die Verseifung von COOR  $\alpha$ .

Das Wesentliche dieser Erklärung liegt also in der Annahme, daß unter verschiedenen Bedingungen verschiedene neue Lactamringe an Stelle eines ursprünglich vorhandenen gebildet werden. Vielleicht werden die Einzelheiten des Erklärungsversuches später zu verbessern sein.

Die abgeänderte Verseifungsmethode eröffnet neue Möglichkeiten für den Abbau des Chlorophylls, da Chlorophyllinsalz und Isochlorophyllinsalz mit konzentrierten Alkalien bei höherer Temperatur verschiedene Phylline liefern. Das neu dargestellte Isochlorophyllin liefert als Endprodukt das Phyllophyllin, welches in der Untersuchung von Willstätter und Fritzsche<sup>1)</sup> ohne genetischen Zusammenhang mit den anderen Phyllinen als Begleiter der Reihe Glauko-, Rhodo-, Pyrrophyllin beobachtet und aus einem komplizierten Gemisch isoliert worden ist. Die Verseifung des Chlorophylls zum Chlorophyllinkalium als Ausgangsmaterial hatte als Nebenprodukt das Salz der Iso-Reihe ergeben, die Muttersubstanz des einbasischen Phyllophyllins.

Unsere erweiterte Kenntnis von dem Abbau des Chlorophylls durch Alkalien wird durch folgende Tabelle anschaulich gemacht:

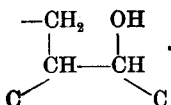


### Zur Betrachtung des Hämins.

Unsere Arbeit zeigt die Schwierigkeit, in hochmolekularen stickstoffhaltigen Verbindungen Carboxyle

<sup>1)</sup> Diese Annalen 371, 38 (1909).

nachzuweisen. Dieselbe Erfahrung macht man auch beim Hämin. In unseren früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> hatten wir die Annahme vertreten, daß im Hämin das Eisen an Stickstoff gebunden sei, nicht an die Carboxyle, auf deren Gegenwart wir aus den sauren Eigenschaften des Hämins und seiner Esterbildung schlossen. W. Küster<sup>2)</sup> hat nun die Frage, ob im Hämin die Carboxyle frei existieren, in einer sorgfältigen Arbeit geprüft mit dem Ergebnis: „Die sauren Eigenschaften des Hämins und Hämatins sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein zweier Carboxyle zurückzuführen.“ Aus denselben Tatsachen zieht O. Piloty<sup>3)</sup> in seiner letzten Abhandlung die entgegengesetzte Folgerung und zwar: „Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, daß im Hämin zwei phenolartige Hydroxylgruppen enthalten sind, an welchen die Ätherifikation vor sich geht, und daß die Carboxylgruppen gewissermaßen latent sind, etwa wie in einem Anhydrid oder Lactam. Mit der Abspaltung des Eisens findet Öffnung der Carboxylgruppen statt, und erst das Hämatoporphyrin ist eine richtige Säure.“ Indessen ist die Esterifizierung durch Alkohole bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und die Verseifbarkeit der Alkyläther ein Verhalten, das die Phenole nicht zeigen. Noch weniger aber, als durch diese Annahme von Piloty ist durch seine Formel des Hämins die Esterifizierung an jenen Hydroxylen erklärt. Denn die Formel zeigt dieselben gar nicht als Phenolhydroxyle, besonders das eine Hydroxyl ist das eines sekundären Alkohols von aliphatischem Charakter:



<sup>1)</sup> Diese Annalen 358, 215 (1907); 371, 48 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3985 (1909).

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 66, 165 (1910).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 377, 314 (1910).

Wenn die Carboxyle im Hämin wirklich latent sind, so sind sie dennoch wahrscheinlich wie die latenten Carboxyle in Chlorophyllderivaten der Ort der Salzbildung, indem die Lactamgruppen als saure Gruppen reagieren.

Übrigens scheint die Häminformel von Piloty nicht geeignet zu sein, die Bildung der komplexen Eisenverbindung zu erklären; denn nach der Formel lassen die räumlichen Verhältnisse nicht die Absättigung der Nebenvalenzen des Eisens an den Lactamgruppen zu.

## Experimenteller Teil.

### I. Kapitel. Krystallisiertes Chlorophyll nach Borodin, Monteverde, Willstätter und Benz.

#### 1. Darstellung.

Unsere Angaben beziehen sich auf das als krystallisiertes Chlorophyll bezeichnete Gemisch von a (blaugrünem) und b (gelbgrünem) Äthylchlorophyllid, das durch die Alkoholyse des Gesamtchlorophylls entsteht. Für die Gewinnung haben Galeopsis, Stachys, Lamium und in letzter Zeit hauptsächlich Heracleum gedient. Das früher beschriebene Verfahren war hinsichtlich der *Isolierung* des Chlorophyllids bei häufiger Anwendung nicht zu verbessern. Aber da die erforderliche Klärung der rohen ätherischen Chlorophyllidlösung durch Schütteln mit Talk und dann mit Wasser langwierig ist, so verdiente für die Gewinnung der Chlorophyllkrystalle in präparativem Maßstabe ein abgeändertes Verfahren den Vorzug, wenigstens bei der Verarbeitung von Lösungen mit Äthylchlorophyllid neben Phytylchlorophyllid, was bei der Verarbeitung ungünstiger Ernten, z. B. käuflich bezogener Stachysblätter, häufig vorkommt.

Der Farbstoff wird aus der alkoholischen Lösung in Äther übergeführt und der Alkohol in der Hauptmenge herausgewaschen. Man darf dabei nicht stark schütteln, weil sonst lästige Emulsionen eintreten. Dann trocknen

wir die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und dampfen sie auf dem Wasserbade ein, bis sie dickflüssig zu werden beginnt. Ohne auf die etwaige Abscheidung von Krystallen Rücksicht zu nehmen, bilden wir durch Zusatz von Talk einen dünnen Brei, schütteln kurze Zeit und lassen ihn einen halben bis ganzen Tag stehen. Dann wird auf der Nutsche der Talk scharf abgesaugt und sehr gründlich mit Äther nachgewaschen, bis der Äther rein und ganz hellgrün abläuft. Der Talk ist ganz durchsetzt mit schön ausgebildeten mikroskopischen Krystallen, sechs- und dreieckigen, und er enthält nichts von den gelben Pigmenten. Eine Probe, mit Alkohol extrahiert, liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali und Ausäthern eine carotin- und xanthophyllfreie Ätherschicht.

Zur Isolierung der Chlorophyllkrystalle wird der Talk in möglichst kurzer Zeit, 10—15 Minuten, mit nicht völlig absolutem Alkohol extrahiert. Da der Alkohol zwar nicht im Extrakt, aber in der reinen Lösung auf den Farbstoff einwirkt und ihn unkrystallisierbar macht, so wird die erhaltene Lösung schnell mit Äther vermischt und der Alkohol vollständig herausgewaschen. Die ätherische Lösung liefert bei mäßigem Einengen eine schöne Krystallisation, die auch von farblosen Beimischungen frei ist.

Wichtiger als Verbesserungen für die Isolierung des Chlorophyllids ist es, aus der Erkenntnis von der enzymatischen Alkohololyse des Chlorophylls Nutzenanwendungen für die *Bildung* der Borodinschen Krystalle zu ziehen. Man findet jetzt als wesentlich zwei Punkte in der Vorschrift von Willstätter und Benz:

1. Genügend lange Einwirkung des Blattmehles auf den Extrakt. Willstätter und Benz schreiben vor, das Galeopsismehl 2—3 Tage unter häufigem Umschütteln auszuziehen. Bei Ausgangsmaterialien von guter Enzymwirksamkeit genügt dies vollkommen; in anderen Fällen aber kann durch längere Dauer der Enzymwirkung die Äthanolyse vervollständigt werden.

2. Die Anwendung von wasserhaltigem Alkohol. Willstätter und Benz schreiben 96 prozentigen Alkohol vor. Es ist besser, zuerst das Pflanzenmehl so zu extrahieren und dann nach einigen Stunden, wenn ein guter Extrakt entstanden ist, die Alkoholyse durch Zusatz von etwa 10 Proz. Wasser zu beschleunigen.<sup>1)</sup> Nebenbei wird dadurch die Lösung des Chlorophylls reiner, da aus dem wasserhaltigen Alkohol manche Beimischungen auf das Pflanzenmehl niedergeschlagen werden.

2 kg gemahlene Blätter von *Galeopsis* oder *Heracleum* werden mit einem Zusatz von Schlämmkreide in der Stöpselflasche mit 4 Liter 96 prozentigem Alkohol angesetzt. Nach einigen Stunden (noch am Vormittag) tropft man unter Umschwenken 400 ccm Wasser zu und läßt dann unter häufigem Umschütteln die Alkoholyse fort dauern. Ihren Gang verfolgen wir mit Reagensglasproben durch Überführen des Chlorophylls in Petroläther; hieraus scheidet sich der Farbstoff quantitativ aus, wenn die Abspaltung des Phytols vollständig geworden ist. Dies kann noch am gleichen Tage und wird jedenfalls bis zum nächsten Morgen eingetreten sein. Die Aufarbeitung nach dem beschriebenen Verfahren soll rasch ausgeführt werden. Die Ausbeute an Boro-dinschen Chlorophyllkrystallen kann 80 Proz. vom Farbstoffgehalt der Blätter erreichen, also 3—4 g pro Kg.

## 2. Analyse.

Die Analyse der im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über Phosphorpentoxyd getrockneten Krystalle (Trockenverlust 1,2—1,3 Proz.) stimmte noch schärfer als in der ersten Arbeit für die alte Formel mit 38 Kohlenstoffatomen. Gegenüber der damals gewählten Formel  $C_{38}H_{42}O_7N_4Mg$  ist heute die um 2 At. Wasserstoff reichere  $C_{38}H_{44}O_7N_4Mg$  vorzuziehen, da sie allen Beziehungen zu den Abbauprodukten besser genügt und

<sup>1)</sup> Siehe R. Willstätter und A. Stoll, diese *Annalen* 378, 46 (1910).



mit der Zusammensetzung von Methylchlorophyllid besser im Einklang steht.

I. Rohprodukt nach dem Verfahren von Willstätter und Benz.

0,1972 g gaben 0,4781 CO<sub>2</sub>, 0,1114 H<sub>2</sub>O und 0,0108 Asche.

0,3003 g „ 17,70 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

0,3225 g „ 18,86 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

II. Rohprodukt nach dem Talkverfahren.

0,2067 g gaben 0,5012 CO<sub>2</sub> und 0,1154 H<sub>2</sub>O.

0,2768 g „ 20,64 ccm Stickgas bei 16° u. 724 mm Druck.

0,2699 g „ 16,22 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

0,2631 g „ 15,68 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

III. Umkrystallisiert aus Alkohol-Äther.

0,2049 g gaben 0,4967 CO<sub>2</sub>, 0,1135 H<sub>2</sub>O und 0,0116 Asche.

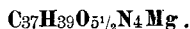
0,1839 g „ 13,82 ccm Stickgas bei 16° u. 724 mm Druck.

0,2048 g „ 12,20 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

0,3219 g „ 19,04 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

	Ber. für	Gefunden								
	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> Mg	I			II			III		
C	65,83	66,12	—	—	66,12	—	—	66,11	—	—
H	6,40	6,18	—	—	6,25	—	—	6,19	—	—
N	8,09	—	8,19	8,13	—	8,23	8,16 8,28	—	8,27	8,28 8,22
Mg	3,51	[3,31]	—	—	—	—	—	[3,42]	—	—

Äthylchlorophyllid erleidet bei 100—105° im Vakuum der v. Rhedenschen Quecksilberpumpe (0,001—0,01 mm) nach sehr zahlreichen Versuchen einen Trockenverlust von etwa 5 Proz. Die Analyse des getrockneten Präparates stimmt für die Formel



Sie bedeutet, daß das Chlorophyllid sich zusammensetzt aus

1. Chlorophyllid a C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5½</sub>N<sub>4</sub>Mg.

2. Chlorophyllid b C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6½</sub>N<sub>4</sub>Mg (oder vielleicht C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>O<sub>6½</sub>N<sub>4</sub>Mg).

Da die Menge von a und b sich ungefähr verhält wie 2,5:1, so beeinflusst die Beimischung von b sehr wenig die Zusammensetzung des Präparates. Das Chlorophyllid a betrachten wir als bestehend aus ungefähr gleichen Teilen von

1. C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Mg (Lactam), und

2.  $C_{37}H_{40}O_6N_4Mg$  (Lactamhydrat), wahrscheinlich verbunden zu einem Halbhydrat.

- I. 0,1712 g gaben 0,4236  $CO_2$ , 0,0872  $H_2O$  und 0,0100 Asche.  
 0,1316 g „ beim Veraschen 0,0073  $MgO$ .  
 0,1845 g „ 11,85 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 II. 0,2083 g „ 0,5208  $CO_2$ , 0,1072  $H_2O$  und 0,0124 Asche.  
 0,0709 g „ beim Veraschen 0,0043  $MgO$ .  
 0,2159 g „ 13,69 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 III. 0,1909 g „ 0,4840  $CO_2$ , 0,1064  $H_2O$  und 0,0109 Asche.  
 0,1894 g „ 0,4756  $CO_2$  und 0,1022  $H_2O$ .  
 0,2114 g „ 13,10 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 IV. 0,1769 g „ 0,4457  $CO_2$  und 0,0965  $H_2O$ .  
 0,2005 g „ 0,5047  $CO_2$ , 0,1090  $H_2O$  und 0,0120 Asche.  
 0,2786 g „ 17,49 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 0,1921 g „ 12,15 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 V. 0,2044 g „ 0,5164  $CO_2$  und 0,1089  $H_2O$ .  
 0,2189 g „ 0,5512  $CO_2$  und 0,1164  $H_2O$ .

VI. Getrocknetes Präparat, wieder aus Äther umkrystallisiert, nochmals getrocknet.

0,1994 g gaben 0,5032  $CO_2$  und 0,1078  $H_2O$ .

0,2407 g „ 0,6033  $CO_2$  und 0,1264  $H_2O$ .

Gefunden

	I			II			III		
C	67,80	—	—	68,19	—	—	69,15	68,48	—
H	5,70	—	—	5,77	—	—	6,23	6,03	—
N	—	—	8,88	—	—	8,82	—	—	8,68
Mg	[3,53]	3,43	—	[3,59]	3,66	—	[3,44]	—	—
	IV				V		VI		
C	68,71	68,65	—	—	68,90	68,67	68,82	68,36	
H	6,10	6,08	—	—	5,96	5,95	6,05	5,88	
N	—	—	8,79	8,86	—	—	—	—	
Mg	—	[3,61]	—	—	—	—	—	—	

Ber. für

Gef. im Mittel

	$C_{37}H_{40}O_6N_4Mg$	$C_{37}H_{38}O_5N_4Mg$	$C_{37}H_{39}O_{5\frac{1}{2}}N_4Mg$	aller Bestimm.
C	67,20	69,09	68,13	68,57
H	6,10	5,96	6,03	5,97
N	8,48	8,72	8,60	8,80
Mg	3,68	3,78	3,74	3,55

Die Analyse hat angezeigt, daß bei der Trocknung nicht allein Wasser, sondern zugleich eine Kohlenstoffverbindung abgegeben worden ist. Die Verbrennungen der exsiccatorrocknen Substanz stimmen für ein Mol.

mit  $C_{38}$ , die der heiß getrockneten für ein Mol. mit  $C_{37}$ . Hieraus ist auf die Abspaltung von 1 At. Kohlenstoff zu schließen. Bei der genauen Prüfung fanden wir, daß außer dem Wasser weder Formaldehyd noch Kohlensäure, auch nicht Methyl- oder Äthylalkohol, sondern Äther (nur mit einer Spur von Alkohol) entweicht.

Das Trocknungskölbchen *A* ist durch eine Entladungsröhre *B* mit der Kondensationsvorlage *D* und einem Gefäß für Tierkohle *F* und der Hochvakuumpumpe verbunden. (Siehe Fig. 1.) Die Verbindungen sind kurz und weit; der Schliff des Trocknungskölbchens und die Hähne, welche 5-mm-Bohrung haben, sind durch

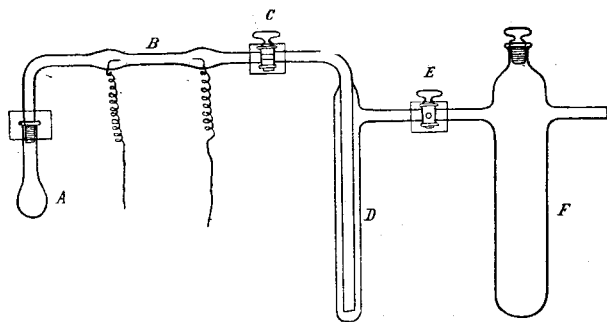


Fig. 1.

Einbetten in Paraffin gedichtet. Wenn das Vakuum hergestellt ist, schließen wir die Verbindung mit der Pumpe ab und verbessern das Vakuum durch Kühlen der Tierkohle mit flüssiger Luft, so daß die elektrischen Entladungen zum Verschwinden kommen. Dann wird der Hahn *E* geschlossen und die Kondensationsvorlage in flüssige Luft gestellt. Für die Trocknung steht das Kölbchen in einem im Luftraum mit Eisenfeile gefüllten V. Meyerschen Toluolbad; sie erfordert 6—8 Stunden. Dann wird der Hahn *C* geschlossen, die Verbindungen zwischen *A* und *C* und zwischen *E* und *F* aufgeschnitten und die Kondensationsvorlage z. B. in die Verbrennungsröhre eingesetzt.

1. Versuch. 1,6131 g Äthylechlorophyllid (exsiccator trocken) verloren 0,0774 g, d. i. 4,80 Proz. Das Kondensat gab 0,0550 g  $\text{CO}_2$  und 0,0839  $\text{H}_2\text{O}$ , d. i. 19,38 Proz. C und 12,13 Proz. H.

2. Versuch. 1,4259 g eines zweiten Präparates verloren 0,0738 g, d. i. 5,18 Proz. Das Kondensat gab 0,0567 g  $\text{CO}_2$  und 0,0756 g  $\text{H}_2\text{O}$ , d. i. 20,95 Proz. C und 11,46 Proz. H.

Das Atomverhältnis in den analysierten Kondensaten ist daher

$$1. \quad 1 \text{ C} : 7,45 \text{ H} : 2,65 \text{ O}$$

$$2. \quad 1 \text{ C} : 6,51 \text{ H} : 2,37 \text{ O}.$$

Wir finden also etwas mehr Wasser und etwas weniger Äther (2 Proz. vom Gewicht des Chlorophyllids an Äthyläther) als der Abgabe von

$$1\frac{1}{4} \text{ Mol. H}_2\text{O} \text{ und } \frac{1}{4} \text{ Mol. Äther}$$

entspricht.

Daß das Kondensat nicht Alkohol, sondern Äther enthält, schließen wir daraus, daß es weder mit Benzoylchlorid, noch mit para-Nitrobenzoylchlorid Ester lieferte. Andererseits entstand bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup> im Zeiselschen Apparat und Einführen des gebildeten Jodalphyls in unverdünntes Dimethylanilin eine Abscheidung vom Jodäthylat des letzteren (rhomische Tafeln vom Schmelzp. 136°).

### 3. Bestimmung der Methyl- und der Äthylgruppe.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure spaltet das im absoluten Vakuum heiß getrocknete Äthylchlorophyllid Jodmethyl und Jodäthyl in molekularem Verhältnis ab.

Um die Identifizierung des Jodalphyls nach dem Vorschlag von F. Feist<sup>2)</sup> mit Hilfe von Dimethylanilin auszuführen, darf man nicht eine alkoholische Lösung

<sup>1)</sup> Quantitativ finden wir die Bestimmung von Äther nach der Zeiselschen Methode beim Erhitzen im geschlossenen Rohr gemäß dem für die Analyse leicht flüchtiger Substanzen modifizierten Verfahren (s. Zeisel, Monatsh. f. Chem. 7, 406 [1886]).

0,1020 g Äther gaben 0,6701 AgJ. — 0,0181 g Äther gaben 0,1200 AgJ.

Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ :  $\text{OC}_2\text{H}_5$  121,6; Gef. 125,9, 127,0 Proz.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2094 (1900).

des Amins anwenden, da Jodäthyl fast gar nicht darauf einwirkt. Für den Nachweis von Äthyl ist das Verfahren nicht erprobt worden. Besser eignet sich unverdünntes Dimethylanilin, am besten eine Trimethylaminlösung, z. B. eine 10 prozentige alkoholische Lösung.

Die folgende Tabelle verzeichnet in Prozenten der Theorie die Ausbeuten an quarternärem Ammonsalz aus beiden Aminen mit Jodmethyl und Jodäthyl; 0,5 g Jodalkyl wurden mit je 10 ccm Dimethylanilin und mit je 10 ccm 10 prozentiger Lösung von Dimethylanilin und Trimethylamin bei 20° angesetzt.

Stunden	Mit Jodmethyl			Mit Jodäthyl		
	1	6	24	1	6	24
Dimethylanilin in Alkohol	4	26	64	0	0	4
Dimethylanilin unverdünnt	46	95	100	1	8	31
Trimethylamin in Alkohol	98	99	99	9	77	90

Die Angaben der Literatur beziehen sich nur auf den Fall, daß entweder Jodmethyl oder Jodäthyl mittelst des Amins erkannt werden soll. Wir haben die Methode dafür ausgearbeitet, das *Gemisch der beiden Jodalphyle* zu bestimmen.

1. Bei Anwendung von Dimethylanilin kann man die Trennung der Jodide ganz gut auf die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Alkyljodide gründen oder auf die verschiedene Löslichkeit der quaternären Jodide, namentlich in Chloroform.

Trimethylphenylammoniumjodid ist in Chloroform in der Kälte sehr schwer, beim Kochen schwer löslich, in warmem Aceton ziemlich schwer, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

Dimethyläthylphenylammoniumjodid (Schmelzp. 136°, nicht 124—126°, wie angegeben wird) finden wir in Chloroform spielend löslich, in warmem Aceton recht leicht, in Alkohol kalt leicht löslich.

2. Mit Trimethylamin ist die Trennung schärfer und leichter auf Grund folgender Löslichkeitsbestimmungen auszuführen.

	Tetramethyl- ammoniumjodid	Trimethyläthylammonium- jodid
Wasser . . .	schwer löslich	äußerst leicht löslich
Aceton . . .	spurenweise löslich	beträchtlich löslich
Chloroform . .	spurenweise löslich	kalt ziemlich leicht löslich, warm ein wenig schwerer
Absol. Alkohol	sehr schwer löslich, heiß 1 g in 1060 g	kalt leicht löslich, heiß 1 g in 1,23 g

Besonders geeignet ist absoluter Alkohol für die quantitative Trennung.

Nachweis der Alphyie in Chlorophyllid.

1,18 g heiß getrocknete Substanz lieferten 0,60 g anstatt ber. 0,71 g Jodidgemisch. Die Trennung ergab: I. 0,29 g reines Tetramethylammoniumjodid, II. 0,02 g Gemisch, III. 0,23 g Trimethyläthylammoniumjodid.

Fraktion I. 0,2098 g gaben 0,2451 AgJ.

„ III. 0,2329 g „ 0,2523 AgJ.

Ber. für

Gef.

$C_4H_{12}NJ$

$C_5H_{14}NJ$

I

III

J

63,14

59,02

63,14

58,56

Willstätter und Stoll<sup>1)</sup> haben für die Bestimmung von mehreren in verschiedenem Verhältnis nebeneinander auftretenden Alphylen statt der „Alkoxyzahl“ die „Jodsilberzahl“ eingeführt, d. h. den Quotienten  $\frac{\text{gefundenes AgJ}}{\text{angewandte Subst.}} \cdot 100$ . Die theoretische Jodsilberzahl des getrockneten Äthylchlorophyllids ist 68,0.

Die Bestimmung nach Zeisel mit fünf Präparaten ergab:

0,2326 g gaben 0,1537 AgJ.

0,2319 g „ 0,1588 AgJ.

0,2664 g „ 0,1896 AgJ.

0,3016 g „ 0,2137 AgJ.

0,1947 g „ 0,1414 AgJ.

Gef. Jodsilberzahl: 66,1, 68,5, 71,2, 70,9, 71,0.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 378, 32 (1910).

#### 4. Zur Beschreibung.

Die verschiedenen Darstellungen von Äthylchlorophyllid zeigen in ihren Eigenschaften Differenzen. Manche sind in Lösung und in der Durchsicht unter dem Mikroskop mehr blaugrün, andere mehr gelbstichig grün, was sich durch Schwankungen im Verhältnis der beiden Komponenten a und b in den Krystallen erklärt. Außer den typischen Krystallformen beobachten wir auch (bei Präparaten aus *Lamium maculatum*) keilförmige und stumpf-lanzettförmige Prismen. Häufig findet man die Präparate in Äther recht schwer löslich (1 g in 2,5 Liter), schwerer als angegeben.

Das früher beschriebene Spektrum ist nur bei guten, nach dem Verfahren von Willstätter und Benz gewonnenen Präparaten beobachtet worden, während die nach dem Talkverfahren dargestellten, also eigentlich umkrystallisierten Präparate öfters ein Hervortreten des IV. Absorptionsbandes zeigten, wie es auch schon in der Mitteilung über das Spektrum erwähnt worden ist.

Die ätherische Lösung weist blaugüne, die alkoholische mehr gelbstichig grüne Farbe auf.

Das bei 100° im Vakuum getrocknete Äthylchlorophyllid ist unverändert hinsichtlich der braunen Phase bei der Verseifung mit Alkali, aber es zeigt veränderte, nämlich vermehrte Löslichkeit. Namentlich ist es in Äther leicht löslich geworden, in absolutem Äther leichter als in gewöhnlichem. Es krystallisiert aber nicht mehr beim Konzentrieren der so erhaltenen Lösung, erst bei völligem Verdunsten gibt es schöne Krystallkrusten. Das wieder krystallisierte Präparat erlitt beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 8,6 Proz.

Eine eigentümliche Veränderung erleidet das Äthylchlorophyllid in reinen, besonders in wasserfreien äthyl- und methylalkoholischen Lösungen. In den Extrakten ist die Substanz viel haltbarer, sie ist durch etwas Wasser, vielleicht auch durch eine Menge von Begleitstoffen geschützt vor der Einwirkung des Lösungsmittels. Das

isolierte Chlorophyllid wird schon in einigen Stunden in der alkoholischen Lösung so umgewandelt, daß beim Verseifen mit Alkali die charakteristische braune Phase fehlt. Hand in Hand damit geht, daß die Substanz in Äther sehr leicht löslich und daß sie unkrystallisierbar wird. Wir haben die veränderte Verbindung wieder in Äther übergeführt und mit Petroläther als blauschwarzes Pulver abgeschieden. Bei fraktioniertem Ausfällen ist der zuerst abgeschiedene Anteil mehr gelbgrün, der zuletzt ausfallende blau.<sup>1)</sup> Die Analyse z. B. des durch Holzgeist umgewandelten Präparates stimmt für die Aufnahme von  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Wahrscheinlich ist durch diese Reaktion die Lactamgruppe des Chlorophyllids gelöst worden und eine andere entstanden. Demgemäß liefert die umgewandelte Substanz bei der Verseifung ihres magnesiumfreien Derivates Phytochlorin g.

0,2119 g gaben 0,5178  $\text{CO}_2$ , 0,1138  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0113 Asche.

0,2266 g „ 0,5529  $\text{CO}_2$  und 0,1202  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2144 g „ 0,5225  $\text{CO}_2$  „ 0,1152  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2275 g „ 13,76 ccm  $\frac{\text{n}}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

0,2131 g „ 12,82 ccm  $\frac{\text{n}}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

0,1958 g „ beim Veraschen 0,0101 MgO.

0,2960 g „ „ 0,0155 MgO.

0,2153 g „ nach Zeisel 0,1831 AgJ.

0,2245 g „ „ 0,1901 AgJ.

	Ber. für	Gef.					
	$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{O}_5\frac{1}{2}\text{N}_4\text{Mg} +$ $\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$						
C	66,47	66,64	66,55	66,47	—	—	—
H	6,25	6,02	5,93	6,01	—	—	—
N	8,28	—	—	—	8,40	8,36	—
Mg	3,59	[3,22]	—	—	—	—	3,11 3,16

Jodsilberzahl ber. 86,7, gef. 85,0 und 84,7.

### 5. Äthylphäophorbid.

Die Borodinschen Chlorophyllkrystalle liefern bei der Zersetzung mit Säure das magnesiumfreie Phäophor-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 371, 59 (1909).



bid; dieses besteht aus zwei nach Löslichkeit, Farbe und Krystallform sehr verschiedenen Fraktionen. Beide sind zwar einheitliche Krystallisationen, aber nach ihren Spaltungsprodukten beurteilt, nicht einheitlich; die Komponenten a und b von Äthylphäophorbid treten in gewissen Verhältnissen zu den Krystallisationen der Fraktion I zusammen, das überschüssige Phäophorbid a bildet den Hauptbestandteil der zweiten Krystallisation (Fraktion II).

Um das Phäophorbid krystallisiert zu erhalten, lösten wir 6,3 g Chlorophyllid in 400 ccm absolutem Alkohol, führten den Farbstoff daraus in Äther über und engten nach dem Wegwaschen des Alkohols die ätherische Lösung auf 400 ccm ein. Mit 600 ccm gesättigter Ätherlösung von wasserhaltiger Oxalsäure versetzt und zwei Tage stehen gelassen, schied die Flüssigkeit an der Kolbenwand große metallglänzende, braunschwarze Blätter oder lange spießige Prismen ab (Fraktion I; gereinigt 2,6 g). Diese Krystalle wurden durch Dekantieren der leichteren Magnesiumoxalatflocken und Auswaschen mit Ammonoxalat, mit Wasser, Alkohol und etwas Äther oder durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol vom Magnesiumsalz befreit. Die ätherische Mutterlauge lieferte nach dem Wegwaschen der Oxalsäure bei geringem Konzentrieren eine Mischportion, dann bei starkem Einengen eine ziemlich reine Krystallisation dünner Prismen (Fraktion II, 1,5—2,8 g).

Beide Fraktionen lassen sich gut umkrystallisieren durch Auflösen in Chloroform, Versetzen mit ein wenig Äther und Eintragen in viel Äther, die II. Fraktion kann auch aus Äther umkrystallisiert werden. Nach dieser Reinigung war auch die letztere einheitlich krystallisiert.

Die I. Fraktion ist in kaltem Alkohol und Äther äußerst schwer löslich, in der Wärme ein wenig löslich, in Aceton leicht, in Benzol recht leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Diese Lösungen sind rötlich-oliv,

auch die in Eisessig, während konz. Ameisensäure mit blaugrüner Farbe löst. Das Phäophorbid krystallisiert einheitlich in blauschwarz- und braunschwarz-glänzenden rhombenförmigen, oft gerundeten Täfelchen. Es ist gegen verdünnte Salzsäure indifferent, färbt 17 prozentige schwach, 20 prozentige stark an. Bei der Hydrolyse mit alkoholischem Kali liefert es nach der colorimetrischen Bestimmung von Willstätter und Isler<sup>1)</sup> viel Phytorhodin g neben Phytochlorin e (gefunden bei einem Präparat aus Galeopsis 1 Chlorin :  $2\frac{1}{2}$  Rhodin, bei einem Präparat aus Stachys 1 Chlorin : 1 Rhodin).

Die II. Fraktion ist in Äther ziemlich leicht löslich, in den übrigen Lösungsmitteln wie Fraktion I löslich. Die Lösungen sind olivgrün, in Ameisensäure blau. Die Fraktion bildet sehr lange Krystallnadeln, die in der Aufsicht rötlich violettgrau, in der Durchsicht hellbraun erscheinen. Bei der Verseifung mit Alkali entsteht weit- aus überwiegend Phytochlorin e (gefunden 10 Chlorin : 1 Rhodin).

A. Gesamtphäophorbid.

0,2265 g gaben 0,5874 CO<sub>2</sub> und 0,1308 H<sub>2</sub>O.  
 0,2284 g „ 0,5932 CO<sub>2</sub> „ 0,1303 H<sub>2</sub>O.  
 0,2641 g „ 17,20 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

B. Fraktion I, Rohprodukt.

0,2146 g gaben 0,5562 CO<sub>2</sub> und 0,1210 H<sub>2</sub>O.  
 0,1737 g „ 0,4500 CO<sub>2</sub> „ 0,0987 H<sub>2</sub>O.  
 0,2242 g „ 14,52 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
 0,2453 g „ nach Zeisel 0,1745 AgJ.

C. Fraktion I, umkrystallisiert.

0,1982 g gaben 0,5108 CO<sub>2</sub> und 0,1099 H<sub>2</sub>O.  
 0,1842 g „ 0,4743 CO<sub>2</sub> „ 0,1019 H<sub>2</sub>O.  
 0,2016 g „ 13,29 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
 0,1624 g „ 13,38 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

D. Fraktion II, umkrystallisiert.

0,2610 g gaben 0,6810 CO<sub>2</sub> und 0,1514 H<sub>2</sub>O.  
 0,2292 g „ 0,5969 CO<sub>2</sub> „ 0,1329 H<sub>2</sub>O.  
 0,2040 g „ 0,5324 CO<sub>2</sub> „ 0,1186 H<sub>2</sub>O.  
 0,2141 g „ 0,5595 CO<sub>2</sub> „ 0,1242 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 380, 154 (1911).

0,2093 g	„	13,70 cem $\frac{n}{10}$ -NH <sub>3</sub>	(nach Kjeldahl).
0,2638 g	„	16,71 cem $\frac{n}{10}$ -NH <sub>3</sub>	„ „
0,2345 g	„	15,37 cem $\frac{n}{10}$ -NH <sub>3</sub>	„ „
0,2422 g	„	nach Zeisel	0,1728 AgJ.

	A			B			C			
C	70,73	70,87	—	70,75	70,65	—	70,29	70,22	—	—
H	6,46	6,38	—	6,30	6,36	—	6,20	6,19	—	—
N	—	—	9,05	—	—	9,00	—	—	9,16	9,01

	D					
C	71,16	71,03	71,18	71,27	—	—
H	6,49	6,49	6,50	6,49	—	—
N	—	—	—	—	9,10	8,85

Jodsilberzahl: 71,18, 71,35.

Aus den Mittelwerten dieser Analysen ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

Fraktion I: N<sub>4</sub> : 36,36 C : 38,44 H : 5,52 O.

Fraktion II: N<sub>4</sub> : 36,76 C : 39,92 H : 5,16 O.

### 6. Molekulargewichtsbestimmungen.

Es ist notwendig, die Zusammensetzung des Äthylchlorophyllids und Äthylphäophorbids (auch der hier noch nicht angeführten Methylverbindungen) durch Formeln auszudrücken, welche  $5\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff aufweisen. Für diese Analysenergebnisse sind zwei Erklärungen möglich:

1. Die Verbindungen mit  $5\frac{1}{2}$  O können Gemische (isomorphe Mischungen) oder Molekularverbindungen aus mehreren Komponenten mit höherem und niederem Sauerstoffgehalt oder wahrscheinlicher Verbindungen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (Halbhydrate) sein.

2. Die Formeln können zu verdoppeln sein, dann sind die betreffenden Verbindungen durch Austritt von 1 Mol. H<sub>2</sub>O aus 2 Molekülen mit O<sub>6</sub> abzuleiten.

Die Molekulargewichtsbestimmungen entscheiden für die einfachen Formeln, also in ersterem Sinne.

Äthylchlorophyllid (exsiccator trocken). Nach der kryoskopischen Methode in Veratrol (Konstante 63,8):

Die Bestimmungen mußten wegen der geringen Löslichkeit mit wenig mehr als 0,1 g ausgeführt werden.

I. In 17,42 g Veratrol gaben 0,1216: 0,060° Gefrp.-Erniedr.

II. „ 15,51 g „ „ 0,1176: 0,066° „

	Ber. für	Gef.	
	$C_{38}H_{44}O_7N_4Mg$	I	II
Mol.-Gew.	693	742	733

Alle folgenden Bestimmungen sind nach der ebullioskopischen Methode mittelst des Beckmannschen Apparates in Chloroform (Konstante 35,9) ausgeführt worden.

#### Äthylphäophorbid (Fraktion I):

In 19,28 g Chloroform gaben 0,3750: 0,106° Siedep.-Erh.

0,8988: 0,271° „

	Ber. für $C_{37}H_{41}O_5\frac{1}{2}N_4$	Gef.	
Mol.-Gew.	629	659	618

#### Phäophytin (Präparat mit 32,9 Proz. Phytolgehalt aus Sambucus):

In 18,42 g Chloroform gaben 0,2814: 0,064° Siedep.-Erh.

0,7570: 0,184° „

1,2704: 0,289° „

	Ber. für $C_{55}H_{75}O_5\frac{1}{2}N_4$	Gef.	
Mol.-Gew.	880	857	802 857

#### Phylloporphyrinmethylester.

In 16,48 g Chloroform gaben 0,2862: 0,110° Siedep.-Erh.

0,5740: 0,232° „

0,7636: 0,313° „

1,0828: 0,447° „

	Ber. für $C_{38}H_{38}O_2N_4$	Gef.	
Mol.-Gew.	522	567	539 531 528

#### Phytochlorin e-Trimethylester.

I. In 15,50 g Chloroform gaben 0,3120: 0,092° Siedep.-Erh.

II. „ 15,07 g „ „ 0,3648: 0,135° „

	Ber. für	Gef.	
	$C_{37}H_{49}O_6N_4$	I	II
Mol.-Gew.	638	785	644

#### Phytochlorin e-Methylester von der Formel $C_{36\frac{1}{2}}H_{41}O_6N_4$ .

In 17,31 g Chloroform gaben 0,3284: 0,099° Siedep.-Erh.

0,5540: 0,180° „

	Ber. für $C_{36}H_{41}O_6N_4$	Gef.	
Mol.-Gew.	631	688	638

## Phytorhodin g-Trimethylester.

In 15,58 g Chloroform gaben	0,3144:	0,107°	Siedep.-Erh.
	0,5542:	0,187°	„
	0,9132:	0,313°	„
Ber. für $C_{37}H_{40}O_7N_4$			Gef.
Mol.-Gew.	652	677	683 672

## II. Kapitel. Chlorophylline der Reihe a.

## 1. Verseifung des Chlorophylls a in der Kälte: Chlorophyllin.

Für alle früheren Darstellungen von Chlorophyllinsalz hat das Gesamtchlorophyll gedient. Ein einheitliches Kaliumsalz haben wir nun aus der petrolätherischen Lösung der reinen Chlorophyllkomponente a dargestellt, welche von b durch häufiges Ausziehen mit wasserhaltigem Holzgeist nach einem noch unveröffentlichten Verfahren von Willstätter und Isler quantitativ befreit war und die hinsichtlich des Gehaltes an farblosen Begleitstoffen einen Reinheitsgrad von ungefähr 75 Proz. besaß.

Wir versetzten die Petrolätherlösung, die etwa 3 g Chlorophyll enthielt, mit 10 ccm 7prozentiger methylalkoholischer Kalilauge. Das Chlorophyll ging beim Schütteln mit brauner Farbe in die Lauge, dann kehrte in einigen Minuten die chlorophyllgrüne Farbe zurück und das Kaliumsalz krystallisierte reichlich in schönen dunkelblau glänzenden Blättchen aus, die in der Durchsicht unter dem Mikroskop rein grüne Farbe zeigten. Der Petroläther wurde abgegossen und das Salz mit möglichst wenig Holzgeist herausgespült und auf dem Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen.

Die methylalkoholische Mutterlauge haben wir mit etwas Holzgeist verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt. Dabei schied sich zusammen mit methylkohlen-saurem Kalium fast der ganze Rest des Kaliumsalzes aus. In dieser Form war das Salz zum Erhitzen mit Alkali oder für die Spaltung durch Säure verwendbar. Auch ist eine solche Abscheidung für die Analyse (II) durch frak-

tionierte Krystallisation aus Holzgeist ziemlich rein dargestellt worden.

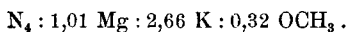
Die erste Krystallisation von Kaliumsalz war frei von Pottasche. Für die Analyse (I) ist das schöne Präparat noch umgeschieden worden durch Aufnehmen bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 ccm absolutem Holzgeist, wobei etwas Farbloses zurückblieb, starkes Einengen im Vakuum und Ausfällen mit absolutem Alkohol. Die Aubeute betrug dann 0,8 g.

Das Chlorophyllinsalz ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Holzgeist ziemlich leicht, in warmem leicht löslich, in Äthylalkohol kalt schwer, heiß nur wenig leichter löslich, in Pyridin sehr schwer löslich. Die Lösungen sind brillant blaugrün und fluorescieren nicht.

- I. 0,2394 g gaben (im absoluten Vakuum bei 105° getrocknet)  
 0,1102 Sulfate; diese gaben 0,0350  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
 0,2290 g gaben 11,93 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).  
 0,1432 g „ nach Zeisel 0,0142 AgJ.  
 II. 0,1836 g „ 9,33 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ .  
 0,1508 g „ nach Zeisel 0,0102 AgJ.

Ber. für		I		II	
$\text{C}_{84}\text{H}_{81}\text{O}_6\text{N}_4\text{MgK}_3$					
Mg	3,32	3,20	—	—	—
K	16,00	13,55	—	—	—
N	7,64	—	7,30	—	7,12
$\text{OCH}_3$	0,00	—	—	1,30	0,89

Das krystallisierte Salz ist also nicht frei von Methoxyl und es enthält dementsprechend zu wenig Kalium. Seine Analyse ergibt das Atomverhältnis:



Bei vorsichtigem Ansäuern mit primärem Phosphat wird Chlorophyllin frei, beim Zersetzen mit Salzsäure entsteht das unbeständige olivgrüne Phytochlorin g, das aus Äther erst von 11 prozentiger Salzsäure reichlich aufgenommen wird, und zwar mit blaustichig grüner Farbe.

Wir haben das Chlorophyllinsalz mit alkoholischem Kali in geschlossenem Gefäß erhitzt, um zu bestätigen,

daß es die Grundlage der von Willstätter und Fritzsche dargestellten Reihe Glaukophyllin  $\rightarrow$  Rhodophyllin  $\rightarrow$  Pyrrophyllin bildet.

Bei vierstündigem Erhitzen im Silbergefäß auf  $140^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  erhielten wir leicht Glaukophyllin in sehr reinem Zustand. Die beim Verdünnen der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser gefällten grünen Flocken lieferten beim Ansäuern eine besonders rein blaue Lösung. Sie wurde nur mit etwas Dinatriumphosphat gewaschen und ging dann ohne Rückstand in 0,004 prozentiges Ammoniak über. Das Glaukophyllin bildete violette, in der Durchsicht grüne, längliche rhombenförmige Täfelchen. Es entsprach der früheren Beschreibung und wurde noch mit Hilfe seines Porphyrins identifiziert.

Beim Erhitzen des Kaliumsalzes während einiger Stunden auf  $140^{\circ}$ , dann 3 Stunden lang auf  $205\text{--}210^{\circ}$  entstand Rhodophyllin, begleitet von Pyrrophyllin. Die Trennung erfolgte durch Überführen des zweibasischen Phyllins in 0,03 prozentiges Ammoniak. Das Rhodophyllin, isoliert aus der stark blaustichig roten Ätherlösung, ist mit seinen eigenen Merkmalen, sowie durch die Basizität des Porphyrins und die Unlöslichkeit des Porphyrinchlorhydrates bestimmt worden. Das beim Ausziehen des Rhodophyllins zurückgebliebene Pyrrophyllin zeigte die rein rote, nicht blaustichige Farbe der Lösung und gab das in  $1\frac{1}{2}$  prozentige Salzsäure übergehende Porphyrin.

## *2. Verseifung des Chlorophylls a in der Wärme:*

### *Iso-Chlorophyllin.*

Ein anderes Chlorophyllin erhalten wir durch Verseifung in der Hitze. Aber sein Kaliumsalz konnte noch nicht in schöner Form isoliert werden und das statt dessen dargestellte Kalksalz enthält viel zu wenig Stickstoff und Magnesium, ist also noch nicht frei von farblosen Beimischungen. Da zu seiner Gewinnung noch nicht die reine Chlorophyllkomponente a zur Verfügung

stand, sondern nur ein von b vollkommen befreites Rohprodukt, so hat sich bei der Verseifung fettsaures Salz der Chlorophyllsubstanz beigemischt. Die große Bedeutung des Präparates, wiewohl es noch nicht rein ist, liegt darin, daß es durch Zersetzung mit Salzsäure das reine Phytochlorin e liefert und daß es beim Erhitzen mit Alkali andere Abbauprodukte gibt, als das kalt gewonnene Chlorophyllin.

Die Verseifung in der Wärme führt man aus, indem man Chlorophyll in Substanz in kleinen Portionen oder in alkoholischer Lösung, am besten aber in Pyridin gelöst, in siedende konz. methylalkoholische Kalilauge einträgt (1 g Rohchlorophyll mit 5 ccm Pyridin in 16 ccm Kalilauge). Die braune Phase beobachtet man nur bei genauer Betrachtung einen Augenblick, dann ist die Farbe wieder rein grün und die Lösung zeigt beim Verdünnen starke Fluorescenz, was bei der Verseifung in der Kälte nicht der Fall ist. Die Verseifung wird schwer so vollständig, daß das Chlorophyllin methoxylfrei ist; für das Analysenpräparat haben wir daher 5 Minuten lang gekocht, für IV eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Zur Umwandlung in Calciumsalz verdünnen wir nach der Verseifung mit der 50fachen Menge Wasser, damit aus dem Chlorcalcium kein Kalk gefällt wird, filtrieren und versetzen mit Chlorcalcium. Die Kalkverbindung fällt quantitativ in hellgrünen Flocken aus, die unter Schutz vor der atmosphärischen Kohlensäure abfiltriert werden. Das Salz ist in den gebräuchlichen Solvenzien unlöslich.

- I. 0,3393 g gaben (im Hochvakuum bei 105° getrocknet) beim Veraschen 0,0544 Oxyde; diese gaben 0,0384 CaO und 0,0372  $Mg_2P_2O_7$ .  
 0,3194 g gaben 14,68 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
 0,2006 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,0190 AgJ.  
 II. 0,3740 g „ beim Veraschen 0,0688 Oxyde; diese gaben 0,0496 CaO und 0,0492  $Mg_2P_2O_7$ .  
 0,1427 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0,0140 AgJ.



III. 0,2688 g	„	9,72 ccm $\frac{n}{10}$ -NH <sub>3</sub> (nach Kjeldahl).
0,2630 g	„	9,39 ccm $\frac{n}{10}$ -NH <sub>3</sub> ( „ „ ).
0,1686 g	„	bei der Methoxylbestimmung 0,0059 AgJ.
IV. <sup>1)</sup> 0,2168 g	„	7,29 ccm $\frac{n}{10}$ -NH <sub>3</sub> (nach Kjeldahl).
0,1855 g	„	bei der Methoxylbestimmung 0,0014 AgJ.

	Ber. für	Gef.							
	C <sub>54</sub> H <sub>81</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> MgCa <sub>1 1/2</sub>	I		II		III		IV	
Mg	3,60	2,39	—	2,83	—	—	—	—	—
Ca	8,90	8,09	—	9,48	—	—	—	—	—
N	8,29	—	6,44	—	—	5,07	5,00	4,71	—
OCH <sub>3</sub>	0,00	—	—	1,22	—	1,30	—	0,46	—
								0,09	

Aus der Analyse des ersten Präparates berechnet sich das Atomverhältnis:

$$N_4 : 0,86 \text{ Mg} : 1,75 \text{ Ca} : 0,34 \text{ OCH}_3.$$

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Chlorophyllinen liefert das in der Wärme gewonnene Kaliumsalz bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° ein Phyllin, das in seinen sauren Eigenschaften und durch die Bildung von Phytochlorin bei der Zersetzung mit Mineralsäure noch dem Chlorophyllin sehr nahe steht. Aber zum Unterschiede von diesem ist seine alkalische Lösung wie seine ätherische tiefblau. Die letztere fluoresciert stark. Erhitzt man die alkalische Chlorophyllinlösung über diese Phase hinaus mehrere Stunden auf 225° bis 230°, so erhält man eine violettrote, alkalische Flüssigkeit, die ein Phyllin enthält, das entweder mit Phyllophyllin identisch ist oder ihm viel näher steht, als dem Pyrrophyllin. Sein Ammonsalz und sein Calciumsalz sind nämlich ätherlöslich, zum Unterschied von den veröffentlichten Angaben finden wir nur das Kalksalz schwer löslich in Chloroform (nach Willstätter und Fritzsche<sup>2)</sup> löst sich 1 g in weniger als 30 ccm). Das alkalische Reaktionsprodukt wird mit etwas Alkohol und viel Äther versetzt und dann mit primärem Phosphat das

<sup>1)</sup> 0,2378 g Calciumsalz gaben bei der Fettsäurebestimmung einen Rückstand von 0,0520 g = 21,9 Proz.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 371, 86 (1909).

Phyllin in Freiheit gesetzt. Seine ätherische Lösung gab mit Kalkwasser das Salz, welches auch nach der Isolierung noch leicht löslich in Äther blieb. Durch Zersetzung mit Mineralsäure entstand Phylloporphyrin, das schon von  $\frac{3}{4}$ prozentiger Salzsäure leicht aufgenommen wurde.

### 3. Verseifung der Rohchlorophylllösung in der Hitze.

Die Verseifung in der Hitze, die durch die Isolierung des Chlorophylls ausführbar geworden ist, hat das Problem gelöst, auf dem Wege über Chlorophyllin zum Phytochlorin e zu gelangen. Mit den Extrakten gelingt diese Art der Verseifung gleichfalls. In kleinem Maßstabe haben wir sie ausgeführt, indem wir in siedende methylalkoholische Kalilauge etwa das gleiche Volumen Brennesselextrakt eintrugen. Bei präparativen Quantitäten ist für das Verfahren störend die große Menge von Flüssigkeit und von Begleitstoffen, die das Chlorophyll verdünnen. Wir haben die Verseifung der Extrakte zum Iso-Chlorophyllin und zwar der a- und b-Reihe in größerem Maßstabe mit Hilfe von Bariumhydroxyd erzielt, aber das Bariumsalz nur unrein, durch Seifen verdünnt, in ätherlöslicher Form dargestellt.

Den Nutschenextrakt aus 1 kg Brennesseln versetzen wir unter starkem Umrühren rasch mit der heiß gesättigten Lösung von  $100 \text{ g Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Die braune Phase ist kurze Zeit zu beobachten. Sofort schlägt sich eine große Menge von dunkelgrünem Teig auf den Boden nieder, die gelbe Mutterlauge kann man davon abgießen. Der Teig wird mit etwas Wasser gewaschen und in Äther gelöst, wobei viel Bariumhydroxyd zurückbleibt. Die ätherische Lösung des Iso-Chlorophyllinbaryums gibt beim Durchschütteln mit 16 prozent. Salzsäure an diese die Chlorophyllderivate vollständig ab. Unlösliche schwach-basische Verbindungen treten nicht auf. Die saure Lösung haben wir verdünnt, annähernd neutralisiert und die Spaltungsprodukte wieder in Äther übergeführt, um

sie in der üblichen Weise mit verdünnter Salzsäure zu fraktionieren und zu identifizieren: das Phytochlorin e wurde in der reinen Lactamhydratform reichlich isoliert (1,2 g, Analyse siehe beim Phytochlorin), Phytorhodin g gleichfalls rein (Analyse siehe bei diesem), aber in geringerer Ausbeute (0,25 g), da schwächer basische Nebenprodukte eine verlustreiche Fraktionierung bedingten. Die ätherische Mutterlauge war nach Entfernung der beiden Verbindungen rotbraun. Ihr Trockenrückstand enthielt zufolge der Bestimmung nach der Methode von Zeisel 1,0 Proz. Methoxyl. Hieraus folgt, daß die von Chlorin und Rhodin abgetrennte schwach basische Substanz unvollkommen verseift war.

### III. Kapitel. Phytochlorine.

#### *1. Verseifung von Phäophytin und Äthylphäophorbid.*

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Phäophytin und Äthylphäophorbid ist keine einfache Verseifung der beiden Estergruppen. Die Reaktion ist ebenso wie die Verseifung des Chlorophylls abhängig von den Bedingungen; sie verläuft nach zwei Richtungen:

1. Bei der Behandlung mit konz. alkoholischer Kalilauge in der Kälte wie in der Wärme entstehen Phytochlorin e und Phytorhodin g.

2. Bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge auf die ätherische Lösung von Alkylphäophorbiden treten statt dessen das neue unbeständige Phytochlorin g auf, dessen Salzsäurezahl 11 ist, sowie ein neues schwach-basisches Phytorhodin, nämlich Phytorhodin i oder eine ähnliche Verbindung.

Die letztere Art der Behandlung entspricht der Verseifung von Chlorophyll in der Kälte, die erste Verseifungsweise ist analog der Einwirkung von Alkalien in der Hitze auf Chlorophyll.

Die Pyridinlösung der Ausgangsstoffe wird beim Eintragen in siedende alkoholische Kalilauge in der

ersten Richtung, mit kalter Lauge in der zweiten Richtung verseift.

Wie beim Chlorophyll und Chlorophyllid, so tritt auch bei den magnesiumfreien Verbindungen eine charakteristische braune Phase auf. Sie ist schlecht zu erkennen bei der gewöhnlichen Behandlung von Phäophytin mit Kalilauge, weil dabei die Verseifung nur allmählich erfolgt. Besser zu beobachten ist die Phase bei dem Äthylphäophorbid. Trägt man das feine Pulver in die konzentrierte alkoholische Lauge ein, so färbt sie sich braun und in einigen Minuten geht die Farbe in tiefes Grün über. Auch bei der Verseifung mittelst der ätherischen Lösung tritt die Erscheinung auf. Am deutlichsten aber ist die braune Phase zu beobachten, wenn die Pyridinlösung der Substanz in die konzentrierte Lauge eingetragen wird: die reine Phäophorbidkomponente a gibt vorübergehend eine gelbbraune, die Komponente b eine rote alkalische Lösung. Das tiefe Grün in der gebildeten alkalischen Lösung ist nach unserer Ansicht auf Komplexbildung zurückzuführen.

Chlorophyll und Chlorophyllid verlieren die braune Phase bei Veränderungen, die sie in alkoholischen Lösungen erleiden. Stellt man die magnesiumfreien Derivate daraus dar, so fehlt auch diesen die braune Phase und bei der Verseifung mit Alkalien entsteht nicht mehr Phytochlorin e, sondern entweder Phytochlorin f oder Phytochlorin g.

## 2. *Phytochlorin e.*

### a) Isolierung der Lactamhydrat- und der Lactamform.

Das Phytochlorin entsteht aus der Chlorophyllkomponente a auf zwei Wegen:

1. Durch Verseifung von Phäophytin und Phäophorbiden. So ist es von Willstätter und Hocheder<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 354, 232 (1907).

zuerst erhalten worden bei der Spaltung des Phäophytins aus Gras, dann ist es aus dem magnesiumfreien Derivat des krystallisierten Chlorophylls<sup>1)</sup> isoliert worden. In der Folge hat die vergleichende Untersuchung<sup>2)</sup> zahlreicher Pflanzen gezeigt, daß das Phäophytin aus allen Arten bei Vermeidung von Fehlerquellen nur dieses einzige Phytochlorin liefert.

2. Durch Spaltung von (Iso-)Chlorophyllin mit Säure, was oben im II. Kapitel zum erstenmal angegeben worden ist.

Zwischen den Analysen des Phytochlorins, welche in der III. und VII. Arbeit mitgeteilt worden sind,<sup>3)</sup> bestehen Differenzen. Unter Voraussetzung von 34 Kohlenstoffatomen im Molekül stimmte ein Teil der Analysen für eine Formel mit 5, andere besser für 6 Sauerstoffatome.

Die ersten Bestimmungen, mit denen wir diese Abweichungen aufklären wollten, ergaben eine Formel mit  $O_{5\frac{1}{2}}$ . Die Präparate haben sich dann als Gemische von zwei Formen erwiesen und es ist in der Folge gelungen, diese in ihren Eigenschaften, nämlich nach Farbe, Löslichkeit und Beständigkeit verschiedenen Modifikationen zu isolieren und die eine in die andere zu verwandeln. Die eine Form weist nur 5 Atome Sauerstoff auf; dies läßt sich am besten so erklären, daß ein Carboxyl mit einer Amidogruppe innerhalb des Moleküls Wasser abgespalten hat; diese Modifikation wird daher als Lactam bezeichnet. Die andere, um ein Molekül Wasser reichere Form betrachten wir als Lactamhydrat.

In der Hydratmodifikation tritt das Phytochlorin zu-

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **358**, 285 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **380**, 154 (1911).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **354**, 234 (1907) und **371**, 31 (1909). Wir sehen hier davon ab, daß die Stickstoffbestimmungen in der III. Arbeit zum Teil nicht gut sind. Es bedurfte besonderer Erfahrungen, um bei den Stickstoffbestimmungen der Chlorophyllderivate nach Dumas zuverlässige Werte zu erhalten. Die Kjeldahlmethode verdient den Vorzug.

nächst auf bei der alkalischen Hydrolyse der magnesium-freien Chlorophyllderivate und bei der sauren Hydrolyse des Iso-Chlorophyllins. Durch längere Einwirkung von Salzsäure verwandelt sich das Hydrat in die Anhydroform.

Wenn zwei solche Formen molekular verbunden auftreten, so wird das Produkt zum Halbhydrat, wie wir es bei Chlorophyllid und Phäophorbid vermuten.

*Lactamhydrat.* Für die Isolierung der einheitlichen Hydratform muß die früher beschriebene Fraktionierung und Reinigung der Substanz mit Salzsäure abgekürzt werden.

20 g Phäophytin (aus Sambucus) wurden mit dem Messer in feine Scheiben zerschnitten und mit 200 ccm konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge in einer dickwandigen Flasche zusammen mit scharfen Quarzstücken mehrere Tage lang an der Maschine geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe Äther nicht mehr anfärbte. Dann wurde das Phytol durch wiederholtes Ausschütteln mit viel Äther und Dekantieren entfernt und die basischen Spaltungsprodukte durch starkes Verdünnen und Ansäuern in 12 Liter Äther übergeführt. Dabei schieden sich ätherunlösliche Flocken ab. Aus dem Äther extrahiert man das Phytochlorin durch dreimaliges Ausschütteln mit im ganzen 4 Liter 4prozentiger Salzsäure, dann dient die Ätherlösung für die Gewinnung des Phytorhodins. Die saure Lösung wird zweimal mit je 1—1,5 Liter Äther gewaschen, um noch etwas mitgegangenenes Phytorhodin vollständig zu entfernen. Aus der so gereinigten Lösung ist das Phytochlorin durch annäherndes Neutralisieren, so daß die Lösung schwach blau wird, und Ausäthern zu isolieren. Den Äther wäscht man vorsichtig nur mit wenig Wasser. Solange dieses nur eine Spur Säure aufnimmt, bleibt es frei von Chlorin, bei wiederholtem Waschen mit größeren Mengen von Wasser geht aber das Phytochlorin reichlich mit Olivfarbe in das reine Wasser über und kann durch Äther daraus nur bei Zufügen von etwas Säure wieder

extrahiert werden; dieses Verhalten kann man bei ätherischen Lösungen aus schon isoliertem Phytochlorin nicht wahrnehmen. Die Ätherlösung gibt nach dem Einengen auf  $\frac{1}{2}$  Liter eine fast vollständige Abscheidung des Phytochlorins in der violetten Krystallisation des Hydrates. Die Ausbeute betrug 5,2 g Phytochlorin, 2,8 g Phytorhodin g, 0,5 g Mischfraktion und 1 g Amorphes. Mit Phytol zusammen machte dies 16 g aus, also war die Substanz mit einem Verlust von 20 Proz. isoliert worden. Die bei der colorimetrischen Bestimmung nach Willstätter und Isler erhaltenen quantitativen Ausbeuten sind wegen der Verluste beim Fraktionieren und Waschen in großem Maßstab nicht zu erreichen.

In ähnlicher Weise hat Äthylphäophorbid das Phytochlorin geliefert; die Verseifung desselben ist leichter auszuführen, da sich die Substanz fein pulverisieren läßt. Für die Hydrolyse genügt etwa zweistündiges Schütteln des Phäophorbids mit der zehnfachen Menge an alkoholischem Kali unter Zusatz von 10 Proz. Wasser. Die Ausbeute bei einem an Phytochlorin reichen Material betrug 40 Proz. des Phäophorbids.

Bei der Bildung des Phytochlorins aus dem rohen Chlorophyllinbarium ist die Substanz aus dem Äther auch nur einmal in 4prozentige Salzsäure hineingeführt und nach gründlichem Waschen wieder in Äther gebracht worden; dann bestand die Krystallisation gleichfalls nur aus dem Lactamhydrat.

*Lactam.* Schon eine langsame Ausführung der beschriebenen Isolierung, längeres Stehen der salzsauren Lösung, wiederholtes Überführen in Salzsäure hat zur Folge, daß außer den violetten Krystallen die charakteristischen Blättchen der Anhydroform auftreten. Bei einer solchen Aufarbeitung der Spaltungsprodukte aus 7 g Äthylphäophorbid lieferte die Phytochlorinlösung beim Einengen auf 700 ccm zuerst eine voluminöse Abscheidung glänzender schwarzer Blättchen der zweiten Modifikation (1 g, Analysenpräp. II), dann erst bei stär-

kerem Eindampfen die derben violett glänzenden Krystalle der Hydratform (1,8 g, Analysenpräp. II).

Zur Umwandlung in Lactam haben wir die Hydratmodifikation in 20 prozentiger Salzsäure gelöst, auf 4 Proz. Chlorwasserstoffgehalt verdünnt und eine Woche lang stehen gelassen; die wieder isolierte Substanz krystallisierte aus Äther anscheinend einheitlich in den typischen schwarz glänzenden Formen des Lactams, nach der Analyse (Präparat III) aber ist die Abspaltung von Wasser noch keine vollständige.

### b) Beschreibung.

Das Lactamhydrat bildet derbe, undurchsichtige Krystallblätter mit violetterm Glanz, die Anhydroform glänzende Täfelchen, die dem bloßen Auge schwarz erscheinen. Unter dem Mikroskop erkennt man kurze Prismen und flache Täfelchen, ungefähr rechteckig oder an einem Ende domatisch begrenzt. Sie sind doppelbrechend und zeigen gerade Auslöschung. Die Farbe in der Durchsicht ist hellgrün, olivgrün und braun. Beide Formen geben braunschwarzes Pulver.

Beim Trocknen zeigt das Lactam eine größere und länger dauernde Abnahme als die wasserhaltige Modifikation. Die mit einem bedeutenden Gewichtsverlust im Vakuumexsiccator getrockneten Präparate nahmen unter 0,01 mm Druck bei 105° noch etwa 3 Proz. ab. Das Lactamhydrat wurde im Exsiccator mit einer Abnahme von 1—1,5 Proz., dann bei 100° im Vakuum mit einem Verlust von 0,5—1 Proz. rasch konstant.

Die Beobachtungen über den Trockenverlust und über die Beständigkeit der getrockneten Präparate waren früher schwankend, weil bald die eine, bald die andere Form vorlag. Das Lactamhydrat ist eine völlig beständige Substanz, die in der Hitze getrockneten Präparate waren wie die nicht getrockneten nach 9 Monaten unverändert. Auch das Lactam läßt sich in dem Zustand, wie man die Krystalle aus Äther isoliert, beliebig



aufbewahren; aber wenn es nur im Exsiccator unter 15 mm Druck getrocknet worden, so zersetzte es sich beim Aufbewahren vollständig. Ein solches Präparat ist nach 9 Monaten untersucht worden. Beim Überführen mittelst der ammoniakalischen Lösung in Äther fiel ein großer Teil unlöslich aus. Die ätherische Lösung war braun; sie enthielt noch Phytochlorin e, ferner ein vielleicht mit Phytorhodin h identisches<sup>1)</sup>, in 5—8 prozentige Salzsäure übergehendes Rhodin, das ein sehr charakteristisches, mit grüner Farbe in Äther lösliches Ammonsalz bildet; und endlich ein mit rein blauer Farbe in 11 prozentige Salzsäure gehendes, in Äther grünes Phytochlorin, das wahrscheinlich mit Chlorin f identisch ist. Unsere Präparate aus den Jahren 1906 und 1908 haben sich in gleicher Weise, aber noch vollständiger umgewandelt.

Die zwei Formen des Phytochlorins zeigen sehr verschiedene Löslichkeit; die früheren Angaben beziehen sich auf das Lactam, das in allen Solvenzien erheblich leichter löslich ist. Das Hydrat ist vor allem in Alkohol in der Kälte sehr schwer und heiß nur wenig leichter, in Aceton sehr schwer löslich, in Chloroform fast unlöslich. In siedendem Eisessig löst es sich ziemlich schwer, in kaltem schwer, in Ameisensäure leicht mit blauer Farbe, in Pyridin leicht mit Olivfarbe. Die Anhydroform ist in der Kälte in Eisessig ziemlich leicht, in Aceton ziemlich schwer, in Pyridin sehr leicht löslich. In kaltem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht; wenn man die gesättigte Lösung kurz erwärmt, so fällt eine Krystallisation von kleinen, unscharf rechteckigen Täfelchen aus, die in der Durchsicht rotbraun erscheinen.

Die Lösung des Phytochlorins in konz. Schwefelsäure ist blaugrün, in konz. Salzsäure smaragdgrün, beinahe wie Phytorhodin g sich in verdünnter Salzsäure löst, aber grün tingierend; beim Verdünnen wird die

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 354, 239 (1907).

Lösung immer mehr blau, bei 2 Proz. Chlorwasserstoffgehalt ist sie rein blau. Die verdünnt salzsaure Lösung wird durch Zusatz von ein wenig Alkohol mehr violett.

In konz. Salzsäure erleidet das Phytochlorin keine Änderung, aber in Schwefelsäure verwandelt es sich in eine ätherunlösliche amorphe Substanz.

Das Phytochlorin zeigt in beiden Modifikationen stark saure Eigenschaften, es geht aus dem Äther schon in 0,001 prozentiges Ammoniak, vollständig in 0,01 prozentiges über, in Dinatriumphosphat von 0,01 Proz. spurenweise, von 0,02 Proz. ziemlich leicht. Die Lösungen in diesen verdünntesten Alkalien zeigen charakteristische violette Farbe, während die Substanz mit olivgrüner Farbe in Ammoniak oder andere Alkalien von etwas größeren Konzentrationen geht.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Phytochlorin gegen Bariumhydroxyd und Kaliumhydroxyd in starker Konzentration. Auf die heiß bereitete alkoholische Lösung des Phytochlorins (Lactamform) ließen wir die gesättigte Lösung von wasserfreiem Bariumhydroxyd in absolutem Holzgeist einwirken; durch wenig Baryt wird das Chlorin gefällt, mit einem Überschuß von dem Reagens erhielten wir eine klare intensiv blaugrüne Lösung, die ihrer Farbe nach eine *komplexe Bariumverbindung* enthält. Magnesiumäthylat in Holzgeist gibt keine gleichartige Reaktion.

In verdünnter methylalkoholischer Kalilauge löst sich Phytochlorin mit olivgrüner Farbe. Wird die Lösung über der Flamme eingekocht, so wird die Farbe blau-stichiger und sie geht schließlich in tiefes, chlorophyllartiges Blaugrün über; schon bei geringem Verdünnen mit Methylalkohol schlägt sie wieder in Oliv um. Aus der erhitzten alkalischen Flüssigkeit läßt sich die Substanz unverändert zurückgewinnen. Diese und die ähnliche Erscheinung beim Phytorhodin g fordert die Annahme einer leicht dissoziierenden *komplexen Kaliumverbindung*, die analog der natürlichen Magnesium-

verbindung ist. Solche komplexe Verbindungen der Alkalimetalle hat man noch nicht beobachtet.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird das Phytochlorin in ein Derivat mit viel schwächer basischen (Salzsäurezahl 13) Eigenschaften und ohne saure verwandelt. Es bildet blauschwarz glänzende, in der Durchsicht tief braune rhombische Täfelchen. Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Benzol heiß leicht, in Aceton schon kalt leicht und in Chloroform sehr leicht löslich.

Bei der Oxydation in stark schwefelsaurer Lösung mit Chromtrioxyd lieferte das Phytochlorin (angewandt 2 g Lactammodifikation) ein Gemisch (0,85 g) von saurem und indifferentem Produkt, woraus wie bei den Oxydationsversuchen von Willstätter und Asahina<sup>1)</sup> das Methyläthylmaleinimid (0,23 g) und das Imid der Hämatinsäure (0,33 g) isoliert wurde.

Beim Kochen mit Chinolin, besser mit Diphenylamin und Methyl-diphenylamin bildet das Phytochlorin neben schwächer basischen Chlorinen und unlöslichen Flocken Phylloporphyrin. Eine glattere Umwandlung wird durch Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure erzielt. Zuerst löst sich die Substanz mit schön blaugrüner Farbe, dann geht diese bei höherer Temperatur in graugrün, olivgrün und dunkelrot über. Die Reaktion führt je nach der Temperatur zu verschiedenen Produkten: bei höherem Erhitzen (140°) entsteht reichlich *Phylloporphyrin*, bei Wasserbadtemperatur wird auch schon Kohlensäure entwickelt und hauptsächlich ein stärker basisches Phytochlorin neben einem Gemisch von anderen Chlorinen gebildet. Die Ausbeute an dem interessanten Produkt ist aber nach der Reinigung gering (etwa 10 Proz.), die Substanz zersplittert sich in viele Fraktionen.

Das neue Phytochlorin ist in Äther reiner grün wie Phytochlorin e, in konz. Schwefelsäure und konz.

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 373, 227 (1910).

Salzsäure grün, aber in verdünnter Salzsäure *rötlich violett*, in Eisessig rotviolett, in sehr verdünntem Ammoniak nur olivgrün. Die Salzsäurezahl ist  $1\frac{1}{4}$ . Die Verbindung steht in ihren Eigenschaften zwischen den bekannten Phytochlorinen und den Porphyrinen. Erst bei starkem Einengen ihrer ätherischen Lösung ließ sich die Substanz als mikrokristallinisches Aggregat isolieren. Die Analyse hat bisher ähnliche Differenzen ergeben, wie unsere älteren Bestimmungen für Hydrat- und Anhydroform des Phytochlorins e. Wahrscheinlich unterscheidet sich die neue Verbindung, die als Phytochlorin h bezeichnet werden soll, von ihrem Ausgangsmaterial durch das Minus von  $\text{CO}_2$ .

### c) Analyse.

Die Analyse entscheidet über die Zahl der Wasserstoffatome des Phytochlorins und der damit genetisch verknüpften Chlorophyllderivate. Für das Lactamhydrat ergeben fünf Bestimmungen das Mittel 6,11 Proz. H mit den größten Abweichungen  $+0,13$  und  $-0,10$  Proz. Eine Formel mit  $\pm \text{H}_2$  würde um  $\pm 0,3$  Proz. differieren.

Lactamhydrat  $(\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4)\text{C}(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$ .

#### I. Präparat aus Phäophytin.

0,2851 g gaben 0,7118  $\text{CO}_2$  und 0,1530  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2215 g „ 0,5531  $\text{CO}_2$  „ 0,1209  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2229 g „ 15,01 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

0,1831 g „ 12,46 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  ( „ „ ).

#### II. Präparat aus Äthylphäophorbid.

0,2566 g gaben 0,6427  $\text{CO}_2$  und 0,1419  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1690 g „ 0,4250  $\text{CO}_2$  „ 0,0943  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2566 g „ 17,13 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

#### III. Präparat aus Chlorophyllinbarium.

0,2098 g gaben 0,5256  $\text{CO}_2$  und 0,1126  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2502 g „ 16,73 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$		Gef.							
		I				II			
C	68,42	68,10	68,10	—	—	68,31	68,58	—	68,33
H	6,09	6,01	6,11	—	—	6,19	6,24	—	6,01
N	9,40	—	—	9,43	9,53	—	—	9,57	—
									9,37

Lactamform:  $(C_{31}H_{53}N_4)(CO)(COOH)_2$ .

I. Präparat aus Phäophytin:

0,2089 g gaben 0,5351  $CO_2$  und 0,1168  $H_2O$ .

0,2842 g „ 19,67 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).

II. Präparat aus Äthylphäophorbid:

0,2292 g gaben 0,5890  $CO_2$  und 0,1261  $H_2O$ .

0,1751 g „ 0,4479  $CO_2$  „ 0,0948  $H_2O$ .

0,2054 g „ 13,98 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).

0,1541 g „ 10,88 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  ( „ „ ).

III. Präparat aus dem Hydrat:

0,2154 g gaben 0,5509  $CO_2$  und 0,1190  $H_2O$ .

0,2851 g „ 19,30 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).

Ber. für $C_{34}H_{54}O_5N_4$		Gef.							
		I		II				III	
C	70,55	69,86	—	70,09	69,77	—	—	69,69	—
H	5,93	6,21	—	6,16	6,06	—	—	6,18	—
N	9,69	—	9,70	—	—	9,76	9,89	—	9,48

d) Salze und Ester.

**Trikaliumsalz.** Wir suspendierten das Lactamhydrat in absolutem Alkohol (1 g in 20—40 ccm) und kochten mit konz. methylalkoholischem Kali (1,6 ccm) kurz auf. Schon beim Filtrieren der entstandenen Lösung in der Hitze fiel ein Teil des Salzes aus, beim Stehen entfärbte sich die Lösung beinahe. Für die Analyse diente der im Filtrat auskrystallisierte Anteil. Das Salz zeigte bei mehreren Darstellungen verschiedenes Aussehen. Ein Präparat bildete voluminöse, braune, nicht glänzende Krystallblättchen von fast rechteckiger Begrenzung, ein anderes stahlblaue, kugelige Aggregate von dünnen, schief abgeschnittenen Prismen. Auch der Kaliumgehalt differierte, wie wenn die Darstellungen sich teils von der wasserfreien, teils von der Hydratform ableiten würden. Aus der Analyse des I. Präparates folgt das Verhältnis  $N_4:2,96 K$ .

I. 0,2987 g gaben 0,1049  $K_2SO_4$ .

0,1246 g „ 0,0450  $K_2SO_4$ .

0,2384 g „ 13,18 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).

II. 0,1752 g „ 0,0686  $K_2SO_4$ .

	Ber. für		Gef.			
	$C_{34}H_{33}O_6N_4K_3$	$C_{34}H_{31}O_5N_4K_3$	I		II	
N	7,89	8,09	—	—	7,75	—
K	16,51	16,94	15,76	16,20	—	17,57

**Caesiumsalz.** Die Hydratform liefert ein schönes Caesiumsalz, das übereinstimmend in verschiedenen Darstellungen das Atomverhältnis  $N_4:2,54$  Cs aufwies, nach welchem die Verbindung kein einfaches Salz ist, sondern entweder komplex konstituiert oder eine Molekularverbindung von Di- und Tricaesiumsalz. Kocht man die Suspension des Phytochlorins in absolutem Alkohol mit einem Überschuß methylalkoholischer Caesiumlauge auf, so krystallisiert das Salz in stahlblau glänzenden, schief abgeschnittenen, derben Prismen aus, die unter dem Mikroskop olivgrüne Farbe zeigen.

- I. 0,2209 g gaben 0,1066  $Cs_2SO_4$ .  
 0,2178 g „ 9,11 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 II. 0,1418 g „ 0,0677  $Cs_2SO_4$ .

	Ber. für	Gef.			
	$C_{31}H_{33\frac{1}{2}}O_6N_4Cs_{2\frac{1}{2}}$	I		II	
N	6,05	—	5,86	—	—
Cs	35,86	35,42	—	35,04	—

**Salzbildung mit Ammoniak.** Die heiß getrocknete<sup>1)</sup> Hydratform nimmt 11 Proz.  $NH_3$  auf (ber. für 4 Mol.  $NH_3$ , 11,4 Proz.). Beim Stehen im nicht evakuierten Exsiccator werden rasch 2 Mole, dann sehr langsam noch ein weiteres Molekül Ammoniak abgegeben, so daß ein Monoammonsalz zurückbleibt (ber. für 1  $NH_3$ , 2,85 Proz., gef. 2,70 Proz.). Im evakuierten Exsiccator wird dieser Endzustand sehr schnell erreicht. Stellt man hingegen das Ammonsalz an die Luft, so tritt trotz der Dissoziation Gewichtszunahme durch Wasseranziehung ein; im Exsiccator erfolgt dann Zurückgehen auf das Anfangsgewicht. Unter diesen Um-

<sup>1)</sup> Die Ammoniakaufnahme der exsiccatorgetrockneten Substanz beträgt sogar 13,9 Proz. (ber. für 5 Mol.  $NH_3$ , 14,0 Proz.), die Aufnahme der bei 105° im Vakuum getrockneten Lactamform 12,6 Proz.

ständen ist also das gesamte Ammoniak wieder abgegeben worden.

*Trimethylester.* Beim Verreiben des Trikaliumsalzes (3,5 g) mit überschüssigem Dimethylsulfat (5 g) und eintägigem Stehen bildet sich das Trimethylderivat, das etwas schwächer basisch ist als das Phytochlorin und daher durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 3 prozentiger Salzsäure von unverändertem Chlorin befreit werden kann. Die Verbindung wurde durch Überführen in etwas stärkere Salzsäure (die Salzsäurezahl ist 7) gereinigt. Aus der ätherischen Lösung schied sich der Ester in stahlblauen, verfilzten, langen Prismen ab (1,5 g). Er schmilzt bei 188—190°, kurz zuvor sinternd. Die Substanz ist mit der Farbe des Chlorins in kaltem Alkohol und in Äther ziemlich leicht, in heißem Alkohol leicht löslich, sehr leicht in Chloroform und in Eisessig, in diesem mit violettstichig blauer Farbe. Alkoholisches Kali bildet Phytochlorin zurück.

Den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung würde die Formel darstellen:  $(C_{31}H_{33}N_4)(COOCH_3)_3$ . Doch ist es wohl möglich, daß die Verbindung sich von der Lactamform ableitet.

0,1995 g gaben 0,5090 CO<sub>2</sub> und 0,1172 H<sub>2</sub>O.

0,2580 g „ 16,35 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

0,2729 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,2941 AgJ.

	Ber. für C <sub>37</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Gef.		
C	69,55	69,58	—	—
H	6,63	6,57	—	—
N	8,78	—	8,88	—
3(OCH <sub>3</sub> )	14,58	—	—	14,23

Durch Methyl- und namentlich Äthylalkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff wird Phytochlorin sehr schwer soweit verestert, daß es sich nicht mehr in verdünnter Natronlauge löst. Bei starker Einwirkung von gesättigter methylalkoholischer Salzsäure erhält man in mäßiger Ausbeute (25 Proz.) als schwarz glänzende Kristallisation länglich rhombenförmiger Täfelchen (bei 200° sinternd, bei 204° schmelzend) einen Ester, der in den

Eigenschaften und in der Zusammensetzung der Trimethylverbindung sehr ähnlich ist, aber eine niedrigere Methoxylzahl ergibt. Das Mittel von zwei erheblich differierenden Bestimmungen entspricht ungefähr dem Verhältnis  $N_4 : 2\frac{1}{2} OCH_3$ .

- I. 0,1818 g gaben 0,4608  $CO_2$  und 0,1062  $H_2O$ .  
 0,1653 g „ 10,44 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 0,2260 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,2032 AgJ.  
 II. 0,3134 g „ „ „ „ 0,3185 AgJ.

	Ber. für $C_{36\frac{1}{2}}H_{41}O_6N_4$	Gef.			
		I		II	
C	69,37	69,13	—	—	—
H	6,55	6,54	—	—	—
N	8,88	—	8,85	—	—
$2\frac{1}{2}(OCH_3)$	12,28	—	—	11,88	13,42

### 3. Phytochlorin f.

Wie die Untersuchung von Willstätter und Isler<sup>1)</sup> ergeben hat, unterliegt das Chlorophyll beim Stehen mancher Extrakte einer Veränderung, bei der die braune Phase verloren geht. In solchen Fällen hat die Phäo-phytinhydrolyse das Phytochlorin f geliefert, welches Willstätter und Hocheder<sup>2)</sup> zuerst bei der Verarbeitung von *Ulva lactuca* isoliert haben. Das Auftreten dieses Spaltungsproduktes ist nicht für den Extrakt der genannten Pflanze spezifisch, vielmehr kommt die gleiche Veränderung des Chlorophylls auch bei anderen Extrakten vor und sie wird namentlich bei Brennesseln oft beobachtet. Nur aus ungereinigten Extrakten haben wir Phytochlorin f erhalten, hingegen nicht bei einem Versuch, für welchen die Blätter mit Benzol und Petroläther vorbehandelt waren. Auch in gereinigten petrolätherischen Lösungen hat sich das Chlorophyll nicht derart geändert, daß der Abbau zum Phytochlorin f führte, sondern statt dessen zu dem in

<sup>1)</sup> Diese Annalen **350**, 154 (1911).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **354**, 237 (1907).



der Basizität ähnlichen, im übrigen ganz verschiedenen Phytochlorin g.

Aus einem Chlorophyllin ist das Phytochlorin f noch nicht erhalten worden.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Phytochlorins haben uns oft Phäophytinpräparate aus Brennessextrakten gedient, die nach dem Abfiltrieren vom Mehle vor dem Ansäuern einige Zeit gestanden hatten. Nach der Verseifung wurde das Gemisch der Spaltungsprodukte mit Salzsäure fraktioniert, um das Chlorin f von reichlich beigemischtem Phytochlorin e und von Phytorhodin g zu trennen. Das Phytochlorin f ist mit Salzsäure von 11 Proz. ausgeschüttelt und dann aus seiner durch Waschen mit Äther von etwas Phytorhodin i befreiten und auf 7—8 Proz. Chlorwasserstoffgehalt verdünnten Lösung wieder ausgeäthert worden. Beim Einengen des Äthers schied sich Phytochlorin f als violettschwarze Krystallisation von rhombenförmigen, in der Durchsicht olivbraunen Täfelchen aus.



Fig. 2.

Die Zusammensetzung dieses Phytochlorins wird (anders als beim Chlorin e) nicht beeinflusst durch die Überführung in Chlorwasserstoffsäure; ein Präparat (II), das nicht in salzsaure Lösung gebracht und nur durch Krystallisation rein erhalten worden, stimmte auch für die Formel mit 5 Atomen Sauerstoff. Dieses Chlorin ist also isomer mit der Lactamform von Phytochlorin e:  $(C_{31}H_{32}N_4)(CO)(COOH)_2$ , doch liegt in ihm vielleicht eine Dilactammonohydratmonocarbonsäure vor. Der Trockenverlust im Vakuum bei  $105^\circ$  war geringfügig (0,2 Proz.).

- I. 0,2062 g gaben 0,5349  $CO_2$  und 0,1149  $H_2O$ .  
 0,2023 g „ 0,5246  $CO_2$  „ 0,1104  $H_2O$ .  
 0,2246 g „ 15,51 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).  
 II. 0,2066 g „ 0,5372  $CO_2$  und 0,1115  $H_2O$ .  
 0,2105 g „ 14,90 ccm  $\frac{n}{10}$ - $NH_3$  (nach Kjeldahl).

Ber. für		I			II	
$C_{34}H_{34}O_5N_4$						
<b>C</b>	<b>70,55</b>	70,75	70,72	—	70,91	—
<b>H</b>	<b>5,93</b>	6,24	6,11	—	6,04	—
<b>N</b>	<b>9,69</b>	—	—	9,67	—	9,92

Das Phytochlorin f ist in allen üblichen Solvenzien<sup>1)</sup> äußerst schwer löslich. Nur in Pyridin, sowie in Ameisensäure finden wir es leicht löslich, natürlich unter Salzbildung, und zwar in der letzteren mit rein blauer Farbe. Die mittelst des Ammonsalzes bereitete Ätherlösung ist schön grün, viel weniger olivstichig, als die Lösung von Chlorin e, die Farbe in Salzsäure von 11 Proz. (die Salzsäurezahl ist genauer 10) ist rein blau, während Phytochlorin e in der Säure von dieser Konzentration grünlichblaue, Chlorin g blaugrüne Farbe zeigt. Aus der Ätherlösung geht das Phytochlorin f in Ammoniak von derselben großen Verdünnung wie Chlorin e, aber zum Unterschied von diesem mit rein grüner Farbe. Die feste Substanz löst sich in 2n- $NH_3$  auf und fällt in braunen Flocken wieder aus, die erst bei starker Verdünnung in Lösung gehen.

<sup>1)</sup> Auch in Aceton finden wir die Substanz entgegen der früheren Angabe schwer löslich.

Das Phytochlorin f (heiß getrocknet) nimmt halb so viel Ammoniakgas auf und behält bei der Dissoziation des Salzes halb so viel wie Phytochlorin e. Die Gewichtszunahme über Ammoniak entspricht der Aufnahme von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 5,4 statt ber. 5,9 Proz.); im Endzustand, den die Dissoziation im evakuierten wie im nicht evakuierten Exsiccator ergab, blieb  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$  gebunden (gef. 1,6 statt ber. 1,7 Proz.).

*Caesiumsalz.* Während das Kaliumsalz in feinen rotbraunen Flocken ausfällt, läßt sich das Caesiumsalz sehr schön krystallisiert gewinnen, wenn man die alkoholische Suspension der Säure mit überschüssiger alkoholischer Caesiumlauge kurz erwärmt. Es entsteht eine klare, schön grüne Lösung, die beim Stehen reichlich stahlblau glänzende Prismen absetzt. Die Analyse deutet, wie bei Phytochlorin e, auf den Gehalt von  $2\frac{1}{2}$  Atomen Caesium hin.

0,2094 g gaben 0,1055  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

0,2728 g „ 13,03 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

	Ber. für	Gef.
	$\text{C}_8\text{H}_{31\frac{1}{2}}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cs}_3\frac{1}{2}$	
N	6,17	6,69 —
Cs	36,57	— 36,98

*Methylester.* Das Caesiumsalz gibt bei trockner Behandlung mit Dimethylsulfat einen Ester, der in blauglänzenden, rhombenförmigen, durch Abstumpfung zweier Ecken sechsseitigen Tafeln, aber auch in kurzen, derben, sechsseitigen Prismen mit monoklinem Habitus krystallisiert ist. Die Methylverbindung ist etwas schwächer basisch als die Säure, ihre Salzsäurezahl ist  $11\frac{1}{2}$ . Die Löslichkeit ist von der des freien Chlorins grundverschieden; der Ester löst sich nämlich in Chloroform sehr leicht, in Aceton und Benzol leicht, in Äther ziemlich schwer, nur in kaltem Alkohol schwer und läßt sich daraus schön umkrystallisieren. Die Analyse, die viel besser für eine um 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ärmere Verbindung stimmen würde, ergibt das Verhältnis  $\text{N}_4:1,99 \text{ OCH}_3$  eines Dimethylesters.

0,2069 g gaben 14,49 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
 0,1456 g „ 10,15 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> ( „ „ ).  
 0,2127 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,1736 AgJ.

	Ber. für		Gef.		
	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>			
N	9,26	9,54	9,81	9,77	—
OCH <sub>3</sub>	10,23	10,55	—	—	10,78

#### 4. Phytochlorin g.

Ein dem Phytochlorin f in der Basizität ähnliches neues Spaltungsprodukt, das als Phytochlorin g bezeichnet werden soll, tritt beim Abbau von Chlorophyll sehr häufig auf. Seine Zusammensetzung wird der von Phytochlorin e und f sehr nahe stehen. Es kann sich bei der empirischen Formel nur um eine Differenz von H<sub>2</sub>O handeln. Da die Verbindung leicht veränderlich ist, gelang es noch nicht, sie zu analysieren; es ist aber wichtig, ihre Bildungsweisen zu beobachten und ihre Merkmale festzustellen.

Aus unversehrtem Chlorophyll entsteht Phytochlorin g:

1. Bei der Verseifung von Phäophytin, wenn dasselbe in ätherischer Lösung mit alkoholischer Lauge behandelt wird.

2. Bei der Spaltung mit Säure aus dem mit alkoholischer Lauge in der Kälte gewonnenen Chlorophyllinsalz. Die isolierte Chlorophyllkomponente a liefert durch Auflösen in Alkohol oder Pyridin und Eintragen in kalte alkoholische Lauge auch ein Chlorophyllin, das bei der Zersetzung mit Mineralsäure Phytochlorin g bildet.

Ferner entsteht dieses Phytochlorin g aus verändertem Chlorophyll; in petrolätherischer Lösung verwandelt sich beim Stehen die Komponente a derart, daß ihre Phäophytinhydrolyse dieses Chlorin liefert. Auf gleiche Weise geht es aus den in alkoholischen Lösungen gebildeten leicht löslichen Derivaten des Äthylchlorophyllids hervor.

Zur Gewinnung haben wir die petrolätherische Roh-

lösung der Chlorophyllkomponente a mit alkoholischem Kali verseift und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Dann ist das Spaltungsprodukt ausgeäthert und von etwas beigemischtem Chlorin e mit 6 prozentiger Salzsäure befreit worden.

Die zurückgebliebene ätherische Lösung von Phytochlorin g ist olivgrün, ähnlich wie Chlorin e, während Chlorin f rein grün ist. Beim Stehen wird die Lösung durch Zersetzung braun und braunrot. Die Salzsäurezahl ist 10—11, die salzsaure Lösung ist zum Unterschied von Phytochlorin f nicht blau, sondern blaugrün.

Beim Eindunsten schlägt die Farbe der Ätherlösung leicht in braunstichiges Rot um. Charakteristisch für das Phytochlorin g ist der Farbumschlag beim Abdampfen von Proben und kurzem Erhitzen mit Alkohol. Dabei entsteht eine sehr schöne, aber sehr unbeständige, in indifferenten Lösungen rote, den Phytorhodinen ähnliche Verbindung. Sie ist stark basisch, so daß sie aus Äther schon in 1 prozentige Salzsäure und schon in schwach angesäuertes Wasser mit hell meergrüner Farbe übergeht; übrigens wird sie auch von alkoholhaltigem Wasser dem Äther entzogen. In verdünntem Ammoniak löst sie sich mit roter Farbe. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Salzsäure entsteht ein blaues, ätherlösliches Chlorhydrat, dessen Farbe an die komplexen Kupferlösungen erinnert.

Neben diesem merkwürdigen Produkt wird bei der Zersetzung des Chlorins g eine in Äther dunkelgraublaue Verbindung gebildet, deren Ammonsalz grün ist.

##### 5. Abbau der Phytochlorine zu Porphyrinen.

Um die Einwirkung von Alkalien auf *Phytochlorin g* bei höherer Temperatur zu untersuchen, haben wir es aus der rohen ätherischen Lösung mit alkoholischem Kali extrahiert und mit Lauge in geschlossenem Silbergefäß auf 140—150° erhitzt. Während Chlorin e bei dieser Temperatur schon das einbasische Phylloporphyrin

liefert, tritt hier ein zweicarboxyliges Porphyrin auf, das dem Glaukoporphyrin von Willstätter und Fritzsche nahe steht, aber nicht für identisch mit ihm erklärt werden kann. Alle Farberscheinungen zeigen nämlich eine erhebliche Abweichung, die über die sonst bei verschiedenen Darstellungen der Porphyrine häufig beobachteten Differenzen in den Farbnuancen hinausgeht.

Die erkaltete alkalische Flüssigkeit war von einer großen Menge glänzender rhombischer Krystalle von Kaliumsalz erfüllt, das mit Eisessig das freie Porphyrin lieferte. Dem Glauko- und Rhodoporphyrin gleicht die Verbindung in der Löslichkeit und im Habitus. Die Basizität (Salzsäurezahl gegen 4) entspricht genau der von Glaukoporphyrin, aber das Chlorhydrat hat die Schwerlöslichkeit mit dem Rhodoporphyrin gemein. Beim Verdünnen der Lösung in konz. Salzsäure mit  $\frac{1}{3}$  Volumen Wasser schied sich nämlich das Chlorhydrat quantitativ aus; die Lösung des Glaukoporphyrins soll nach den veröffentlichten Angaben keine Abscheidung geben, und nach unseren wiederholten Beobachtungen kann die Abscheidung von Glaukoporphyrinsalz zwar erfolgen, aber weniger vollständig.

In der Farbe der Lösung ist das neue Präparat vom Rhodoporphyrin und auch vom Glaukoporphyrin beträchtlich verschieden; man begegnet aber vielen Abstufungen und Übergängen zwischen den beiden.

Farbe in	Porphyrin aus Phytochloring	Glaukoporphyrin
Konz. Salzsäure	grünst. blau, in der Durchsicht sehr wenig rot	rotviolett, grünlich tingierend, in der Durchsicht stark rot
Verd. Salzsäure	rein blau, nicht rot in der Durchsicht im Reagensglas	grünlich-violett, in dünner Schicht grünlichblau, rot in der Durchsicht
Heiß. Eisessig	rein blau	rot

Beim Erhitzen des Phytochlorins g mit alkoholischem Kali auf 225—230° entstand als schöne Krystallisation scharfer rhombischer Täfelchen das Kaliumsalz von reinem *Pyrrorporphyrin*, das namentlich durch die Salzsäurezahl 1 $\frac{1}{2}$ , das Verhalten gegen Eisessig und die Unlöslichkeit des Chlorhydrates in Salzsäure identifiziert wurde.

*Phytochlorin f* lieferte bei 7 stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 140—150° *Rhodorporphyrin* (0,6 aus 0,8 g).

0,2403 g gaben 17,05 cem  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

Gef.

N

10,17

9,94

Es stimmte in den basischen Eigenschaften (Salzsäurezahl näher an 3 als an 4), in der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats und in den wesentlichen Farberscheinungen mit den Angaben der früheren Arbeiten überein. Nur erscheinen seine sauren Lösungen etwas blautichiger als bei einigen Vergleichspräparaten; die Lösung in konz. Salzsäure und in Ameisensäure leuchtend violettrot.

Bei längerem Erhitzen von Phytochlorin f mit der Lauge auf 200° war aus der alkalischen Flüssigkeit in der Form seines schwer löslichen Kaliumsalzes ein Porphyrin abgeschieden, das nach der Analyse eincarboxylyl ist.

0,1426 g gaben 0,3938 CO<sub>2</sub> und 0,0898 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

Gef.

C

75,55

75,32

H

7,14

7,05

Der Vergleich mit dem analogen Reaktionsprodukt aus Phytochlorin e ergab, daß aus Chlorin f *Pyrr*o-, aus e *Phylloporphyrin* entsteht, deren Eigenschaften in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Willstätter und Fritzsche gefunden wurden. (Tabelle s. S. 184.)

Aus dem Phytochlorin e ist schon bei 140—150° das eincarboxylyle Porphyrin entstanden (1,3 g aus 3 g), während sonst bei dieser Temperatur noch die zwei-basischen Verbindungen bestehen. Nur schwierig gelingt es, bei Wasserbadtemperatur als Zwischenprodukt ein

	Pyrroporphyrin aus Chlorin f	Phylloporphyrin aus Chlorin e
Lösung in 12prozentiger Salzsäure	wenig blaustichig rot, die heiß bereitete Lösung scheidet das Salz fast vollständig ab	braunstichig rot, grünlich tingierend; die Lösung bleibt klar
Lösung in Eisessig	schwer löslich, wenig blaustichig rot, beim Er- wärmen nicht verändert	sehr leicht löslich, dunkelvioletrot, beim Erwärmen das violette Tingieren verlierend
Salzsäurezahl	1 $\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$

zweicarboxyliges Porphyrin zu fassen, bei der Lactamform noch eher als bei der Verarbeitung der Lactamhydratmodifikation.

Das aus dem Chlorin e dargestellte Phylloporphyrin bildete gerade auslöschende Prismen mit senkrechter oder mit schiefer pyramidalen Endabgrenzung; es ist zur Bestätigung der Identität als freie Carbonsäure analysiert und in der Form des noch nicht beschriebenen Methylesters mit einem Präparat aus Chlorophyllin verglichen worden.

0,1538 g gaben 0,4241 CO<sub>2</sub> und 0,0966 H<sub>2</sub>O.

0,2495 g „ 19,19 cem  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

Ber. für

Gef.



	Ber.	Gef.
C	75,55	75,21 —
H	7,14	7,03 —
N	11,02	— 10,78

*Phylloporphyrinmethylester.* Phylloporphyrin wird wie Pyrroporphyrin von methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure gut esterifiziert. Die beiden Ester sind etwas schwächer basisch als die Carbonsäuren, die Salzsäurezahl der Phylloverbindung ist 1—1 $\frac{1}{4}$ , die des Pyrroesters 2 $\frac{1}{2}$ . Der Phylloporphyrinmethylester ist viel leichter löslich als das Porphyrin selbst, nämlich in Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Aceton in der Wärme leicht (1 g in  $\frac{1}{2}$  Liter), in Äther schwer löslich. Er krystallisiert aus Äther in großen rhombenförmigen



Tafeln, aus Aceton in langen, dünnen, schief abgeschnittenen Prismen. Die Krystalle sind rotviolett glänzend, in der Durchsicht rötlichbraun. Sie beginnen bei 220° zu sintern und schmelzen bei 224°.

0,2104 g gaben 0,5826 CO<sub>2</sub> und 0,1356 H<sub>2</sub>O.

0,2846 g „ 21,73 cem <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

0,2541 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,1132 AgJ.

	Ber. für C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Gef.		
C	75,81	75,52	—	—
H	7,33	7,21	—	—
N	10,73	—	10,70	—
OCH <sub>3</sub>	5,94	—	—	5,88

#### IV. Kapitel. Phytorhodine.

##### 1. Phytorhodin g.

Das Phytorhodin g entsteht aus der Chlorophyllkomponente b aller untersuchten Pflanzen durch die Verseifung des Phäophytins und Phäophorbids in unverdünntem Zustand mit Alkalien. Andererseits ist es bei der Zersetzung des Iso-Chlorophyllins der b-Reihe durch Säure erhalten worden, und zwar aus dem mit heißem Barythydrat gebildeten Salze, was in Kapitel II, 3 beschrieben worden ist.

Wie die Verseifung der Chlorophyllkomponente a nur beim Eintragen in siedende Kalilauge zu dem normalen Chlorin c, so führt die gleichartige Behandlung der Komponente b nur in der Hitze glatt zu dem normalen Rhodin g. Für den Versuch wurde einheitliches Methylchlorophyllid b, das von Willstätter und Stoll dargestellt worden ist, in Pyridinlösung in siedende methylalkoholische Kalilauge eingetragen: die rotbraune Phase ist kurz, aber deutlicher als bei a zu sehen; die entstandene grüne Chlorophyllinsalzlösung unterscheidet sich von einer kalt hergestellten durch ihre rote Fluoreszenz.

Für die Gewinnung von Phytorhodin dient am besten die beim Verseifen von Phäophytin erhaltene ätherische

Mutterlange des Phytochlorins e, gerade so wie das Phytorhodin zuerst von Willstätter und Hocheder<sup>1)</sup> aus Grasphäophytin isoliert worden ist. Nur läßt sich die Reinigung mit Salzsäure ohne Schaden wesentlich abkürzen, falls das Phäophytin von sehr guter Beschaffenheit ist, d. h. keine schwach basischen Verbindungen (Phytochlorin f) liefert.

Bei der im Kapitel III, 2 beschriebenen Verarbeitung von 20 g Phäophytin aus *Sambucus* haben wir die Äther-

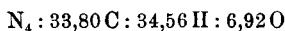


Fig. 3.

lösung zur vollständigen Beseitigung von Phytochlorin e mit 6 prozentiger Salzsäure gewaschen und dann nur mäßig ( $1\frac{1}{2}$  Liter) konzentriert. Beim Stehen krystallisierte das Phytorhodin (Ausbeute 2,8 g) in schwarzglänzenden, derben sechsseitigen Prismen aus. Die Mutterlauge war öfters braun gefärbt und lieferte dann noch ein Gemisch mit Phytochlorin f.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **354**, 235 (1907).

*Analyse.* Für die Analyse haben immer die Kry-  
stallisationen aus Äther gedient, die zuerst im Exsiccator,  
dann unter einem Druck von etwa 0,01 mm bei 105°  
getrocknet worden. Die exsiccatortrocknen Präparate  
erlitten so weitere Gewichtsverluste von 2,5, 2,8, 2,9 Proz.  
(ber. für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 2,95 Proz.). Die Analysen ergeben  
das durchschnittliche Atomverhältnis:



und als wahrscheinliche Formel: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Die Be-  
stimmungen schließen die um H<sub>2</sub> reichere Formel  
C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> nicht aus, machen sie aber wenig wahr-  
scheinlich. Denn der Mittelwert für Wasserstoff aus  
sieben Bestimmungen differiert vom theoretischen Wert  
für die wasserstoffärmere Formel um  $\pm 0,12$  Proz. mit  
den größten Abweichungen + 0,24 und - 0,02, hingegen  
differiert das Mittel von der Theorie für die wasserstoff-  
reichere Formel um - 0,19 Proz. mit der größten Ab-  
weichung von - 0,33. Das Phytorhodin g unterscheidet  
sich daher von Phytochlorin e durch einen Mehrgehalt  
von Sauerstoff und zwar wahrscheinlich von O<sub>2</sub>.

I. Präparat aus Phäophytin:

0,2023 g gaben 0,4975 CO<sub>2</sub> und 0,1041 H<sub>2</sub>O.

0,2829 g „ 18,83 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

II. Präparat aus Phäophytin:

0,1963 g gaben 0,4803 CO<sub>2</sub> und 0,1010 H<sub>2</sub>O.

III. Präparat aus Phäophorbid:

0,1443 g gaben 0,3539 CO<sub>2</sub> und 0,0752 H<sub>2</sub>O.

0,1486 g „ 0,3646 CO<sub>2</sub> „ 0,0778 H<sub>2</sub>O.

0,2180 g „ 14,32 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).

0,2279 g „ 14,91 ccm  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>3</sub> ( „ „ . ).

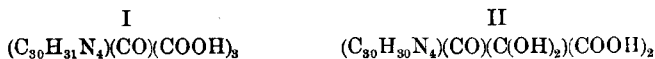
IV. Präparat aus Chlorophyllinbarium:

0,1547 g gaben 0,3782 CO<sub>2</sub> und 0,0793 H<sub>2</sub>O

	Ber. für	Gefunden							
	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	I		II	III				IV
C	66,85	67,07	—	66,73	66,88	66,91	—	—	66,67
H	5,62	5,76	—	5,76	5,83	5,86	—	—	5,74
N	9,18	—	9,32	—	—	—	9,20	9,18	—

Da vom Phytorhodin Salze nur mit drei Äquivalenten  
Metall erhalten worden sind und daraus ein Trimethyl-

ester, ist es am einfachsten, die Verbindung als Tricarbonsäure aufzufassen und das siebente Sauerstoffatom als Bestandteil einer Lactamgruppe anzunehmen (Formel I). Aber die drei Carboxyle sind nicht bewiesen. Möglich erscheint auch die Formel (II) einer Dilactamdicarbonsäure, worin eine Lactamgruppe als Hydrat vorhanden wäre.



Auch beim Phytorhodin existiert noch eine wasserreichere Form. Alle älteren Analysen stimmen annähernd für die Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_4$ .

	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_4$	I	II	Gef. <sup>1)</sup> III	IV	V
C	64,93	65,51	66,11	65,50	65,34	65,49
H	5,64	5,83	6,00	5,80	5,90	5,95

Die Differenz zwischen den alten und den neuen Bestimmungen kann im verschiedenen Trocknungszustand der Analysenpräparate begründet sein. Die früher angewandte Trocknung unter gewöhnlichem Druck bei  $105^\circ$  ergab nur eine sehr kleine Gewichtsabnahme. Allein wir sind auch bei der jetzt üblichen Vorbereitung für die Analyse einem Präparat der Zusammensetzung  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$  begegnet. Einige Versuche, das Phytorhodin durch Stehenlassen (Versuch I, 18 Tage) in 9 prozentiger und (Versuch II, 6 Tage) in 30 prozentiger Salzsäure in die wasserreichere Form überzuführen, waren vergeblich, aber wir erhielten diese einmal, als wir Phytorhodin g mit 20 prozentiger Salzsäure 7 Tage stehen und dann wieder aus Äther krystallisieren ließen (Versuch III).

Vers. I: 0,2995 g gaben 0,7330  $\text{CO}_2$  u. 0,1498  $\text{H}_2\text{O}$  } bei  $105^\circ$   
 „ II: 0,1985 g „ 0,4844  $\text{CO}_2$  „ 0,1003  $\text{H}_2\text{O}$  } unter 0,01 mm  
 „ III: 0,2150 g „ 0,5148  $\text{CO}_2$  „ 0,1037  $\text{H}_2\text{O}$  } getrocknet.

	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_4$	I	II	III
C	66,85	64,93	66,75	66,55	65,31
H	5,62	5,64	5,60	5,66	5,40

<sup>1)</sup> Diese Annalen 354, 237 (1907) und 371, 32 (1909).

Es ist daher möglich, daß bei längerer Einwirkung von Salzsäure, wie bei der früheren Isolierungsweise, eine bei 105° beständige Hydratform (Dilactamdihydrat) auftritt.

**Verhalten.** Das Phytorhodin bleibt, auch in getrocknetem Zustand, jahrelang unverändert. Hinsichtlich der Krystallform, Löslichkeit und der Farbe in Lösungen sind alle Angaben von Willstätter und Hocheder zu bestätigen und es ist nichts Wesentliches hinzuzufügen.

In Pyridin löst sich das Rhodin sehr leicht mit braunrotem Tingieren, in Ameisensäure leicht mit smaragdgrüner Farbe, gelblich tingierend. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün; nach eintägigem Stehen werden beim Verdünnen nur ätherunlösliche Flocken gefällt.

Phytorhodin ist eine stark saure Verbindung, es geht aus ätherischer Lösung leicht schon in 0,001 prozentiges Ammoniak und vollständig in 0,02 prozentiges Dinatriumphosphat mit rotstichig grünlicher Farbe.

In verdünntem alkoholischem Kali löst sich das Rhodin mit tief roter Farbe, gelbbraun tingierend, in konz. Lauge hingegen mit chlorophyllgrüner Farbe, welche die Bildung einer komplexen Kaliumverbindung vermuten läßt; erst bei erheblichem Verdünnen mit Wasser verschwindet die grüne Farbe völlig. Eine ähnliche Erscheinung bewirkt wasserfreies Bariumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung: wenig Baryt fällt ein flockiges Bariumsalz aus, das sich im Überschuß mit tiefgrüner Farbe löst; die Lösung ist nicht haltbar.

Beim Erhitzen mit konz. methylalkoholischem Kali im Wasserbad wird die Lösung braun und die Substanz verwandelt sich allmählich, rascher bei 140° in eine amorphe ätherunlösliche Verbindung, die beim Ansäuern in Flocken ausfällt.

Mit krystallisierter Phosphorsäure liefert das Phytorhodin g beim Erhitzen, abgesehen von unlöslichen Produkten, ein Gemisch von Verbindungen, die stärker und schwächer basisch sind als das Ausgangsmaterial. Schon

bei 100° schlägt die Farbe der Flüssigkeit von smaragdgrün in schönes Rot um. Bei etwas höherer Temperatur entsteht unter anderem eine in ätherischer Lösung porphyrinartig rote Verbindung, die in ungefähr 4 prozentige Salzsäure mit rein blauer Farbe geht. Ähnlich wirkt Erhitzen mit Methyldiphenylamin.

Bei der Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure nach Willstätter und Asahina liefert das Photorhodin wie die anderen Chlorophyllderivate Methyläthylmaleinimid und das Imid der dreibasischen Hämatinsäure. Die Ausbeute am Gemisch von saurem und indifferentem Oxydationsprodukt betrug 0,6 g aus 2 g Rhodin; die Trennung ergab 0,29 g Imid und 0,20 g Hämatinsäure.

Bei der Sättigung mit Ammoniakgas verbindet sich heiß getrocknetes Phytorhodin mit 5 Mol.  $\text{NH}_3$  (ber. 13,7; gef. 14,8; nach der Dissoziation und Wiederaufnahme von  $\text{NH}_3$  13,2 Proz.). Das Ammoniumsalz verliert im Vakuumexsiccator rasch  $\frac{4}{5}$  vom Ammoniak (ber. für die Addition von 1  $\text{NH}_3$  2,74 Proz., nach einem Tag im Vakuum gefunden 2,76, nach 2 Tagen 2,55 Proz.).

### Salze und Ester.

**Trikaliumsalz.** Phytorhodin in Alkohol gibt mit wenig Ätzkali eine blautichig-rote Lösung, die durch einen größeren Überschuß von Alkali vollständig in schwarzbraunen Flocken gefällt wird; nur selten scheidet sich das Kaliumsalz in Aggregaten von rhombenförmigen, in der Durchsicht olivgrünen Blättchen aus. Es ist in Alkohol auch in der Hitze recht schwer löslich.

- I. 0,2580 g gaben 0,0985  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 II. 0,1578 g „ 0,0618  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 III. 0,2242 g „ 12,07 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$  (nach Kjeldahl).

	Ber. für	Gef.		
	$\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_4\text{K}_3$	I	II	III
N	7,73	—	—	7,54
K	16,19	17,13	17,57	—

**Tricaesiumsalz.** Gegen Caesiumhydroxyd verhält sich Phytorhodin entgegengesetzt wie gegen Kalilauge. Es

wird aus Alkohol vollständig gefällt durch wenig Caesiumhydroxyd, mit einem Überschuß entsteht eine purpurrote, stark blautingierende Lösung, die langsam schöne Krystalle des Caesiumsalzes abscheidet, Rosetten rhombenförmiger Tafeln. Es ist in Alkohol kalt ziemlich schwer, heiß leicht löslich.

0,2482 g gaben 0,1360  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .  
 0,1748 g „ 7,15 ccm  $\frac{n}{10}\text{-NH}_3$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{44}\text{H}_{81}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cs}_3$		
Cs	39,62	—	40,22
N	5,57	5,73	—

*Trimethylester.* Phytorhodin liefert mit Alkohol und Chlorwasserstoff nur sehr schwer einen neutralen Ester, hingegen in guter Ausbeute beim Verreiben des trocknen Kaliumsalzes mit überschüssigem Dimethylsulfat und Stehenlassen in der Kälte. Der Ester wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Natronlauge von etwas unverändertem Rhodin und von Estersäuren befreit und zur Reinigung in 13prozentige Salzsäure, die ihn erst reichlich aufnimmt, übergeführt. Dann krystallisierte er aus Äther in sehr schönen, schwarzglänzenden Krystallen, rechteckigen und trapezförmigen Täfelchen und Prismen. In Chloroform und Pyridin ist der Ester sehr leicht<sup>1)</sup>, in Aceton leicht, in Äther ziemlich leicht, in Alkohol in der Kälte sehr schwer, heiß beträchtlich löslich. In heißem Eisessig löst er sich mit braunroter, in Ameisensäure mit grünstichig blauer Farbe. Durch alkoholisches Kali wird der Ester zum Phytorhodin verseift. Schmelzpt. 207—210°, zuvor sinternd.

<sup>1)</sup> Bei der Molekulargewichtsbestimmung (Kap. I, 6) gingen 0,9 g in 10 ccm Chloroform sehr leicht in Lösung. Merkwürdigerweise war eine auf gleiche Weise gewonnene zweite Darstellung in Chloroform schwer löslich, z. B. 0,32 g in 10 ccm siedenden Chloroforms größtenteils ungelöst. Ähnlichen Differenzen in den Eigenschaften verschiedener Darstellungen begegnet man nicht selten bei der Beschreibung der Chlorophyllderivate.

0,2158 g gaben 0,5325 CO<sub>2</sub> und 0,1195 H<sub>2</sub>O.  
 0,2076 g „ 12,29 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
 0,2008 g „ bei der Methoxylbestimmung 0,2003 AgJ.

	Ber. für C <sub>37</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	Gef.		
C	68,06	67,30	—	—
H	6,18	6,20	—	—
N	8,59	—	8,29	—
3(OCH <sub>3</sub> )	14,26	—	—	13,18

## 2. *Phytorhodin i.*

Ein neues schwächer basisches Phytorhodin, das mit i zu bezeichnen ist, entstand auf analoge Weise, wie die Phytochlorine f und g. Die Veränderungen, welche Chlorophyll beim Stehen der Extrakte erleidet, betreffen die beiden Komponenten. Das Phäophytin eines solchen Extraktes von Sambucus hat bei der Verseifung neben Phytochlorinen an Stelle des normalen Phytorhodins g das viel schwächer basische neue Rhodin geliefert. Hier erfolgt sein Auftreten parallel mit Phytochlorin f.

Man sollte ein anderes, schwach basisches Rhodin erwarten, wenn man reines Äthylphäophorbid der Reihe b in Äther gelöst oder in Pyridinlösung mit kalter alkoholischer Kalilauge behandelt. Unter diesen Bedingungen gibt die Verseifung, während sie unverdünnt oder heiß ausgeführt Phytorhodin g liefert, ein durch die Salzsäurezahl 15—16 charakterisiertes, in Lösung braunrotes Phytorhodin. Es tritt analog dem Phytochlorin g auf. Diesen Versuch konnten wir bisher nur in kleinem Maßstabe ausführen, in größerem verlief die Reaktion nicht so glatt, das Reaktionsprodukt war dann ein Gemisch mehrerer Rhodine.

Phytorhodin i ist durch Waschen seiner ätherischen Lösung mit 12prozentiger Salzsäure und Überführen in 16prozentige gereinigt worden. Die wieder in Äther gebrachte Substanz, abermals mit 13prozentiger Salzsäure gewaschen, krystallisierte aus der eingeeengten Lösung in braunen bis schwarzen kugeligen Aggregaten

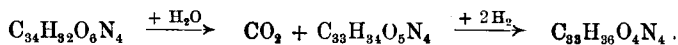


von mikroskopischen Blättchen. Die Farbe der Lösung unterscheidet sich wesentlich von Phytorhodin g, sie ist braunrot, in Salzsäure ist das Rhodin i aber grün wie g, in Ameisensäure löst es sich leicht mit graublauer Farbe. Das Phytorhodin i ist in Äther schwer, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aceton und Chloroform ziemlich leicht löslich. Sein Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich. Das neue Rhodin scheint sich in der Zusammensetzung durch das Minus von 1 Mol. Wasser von Phytorhodin g zu unterscheiden. Die Verbindung nimmt, analog wie Phytochlorin f, nur etwa halb soviel Ammoniakgas auf, als Phytorhodin g.

- I. 0,2197 g gaben 0,5530 CO<sub>2</sub> und 0,1087 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1935 g „ 13,42 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> (nach Kjeldahl).  
 0,2346 g „ 16,73 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NH<sub>3</sub> ( „ „ ).  
 0,2114 g „ 0,5375 CO<sub>2</sub> und 0,1083 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	I	Gef.	
			II	
C	68,88	68,67	—	69,34
H	5,45	5,54	—	5,87
N	9,46	—	9,72	9,99

Während Phytorhodin g beim Erhitzen mit Alkalien nur amorphe, unlösliche Produkte liefert, läßt sich das Phytorhodin i glatt bei 150° zu einem zweicarboxyligen, bei 200° zu einem eincarboxyligen Porphyrin abbauen. Dabei muß wohl eine Reduktion stattfinden, und zwar die Umformung einer Carbonylgruppe:



Das zweicarboxylige Porphyrin steht dem Rhodoporphyrin nahe, es weist ihm gegenüber aber Farbunterschiede auf, wie das Porphyrin aus Phytochlorin g gegenüber Glaukoporphyrin. Es bildet rotviolett glänzende, in der Durchsicht braune, rhombenförmige Blättchen. Seine Salzsäurezahl ist zwischen 3 und 4. Das Chlorhydrat wird aus starker Salzsäure beim Verdünnen vollständig gefällt. Die ätherische Lösung der Substanz ist hellrot, schwach fluorescierend. Die Lösung

in konz. Salzsäure ist blau und tingiert grünlich; die Suspension des Porphyrins in Alkohol gibt mit etwas alkoholischer Salzsäure eine rotstichig blaue Lösung. Die sauren Lösungen sind also viel weniger rot, als die von Rhodoporphyrin, das z. B. mit Alkohol und Chlorwasserstoff eine blaustichig rote Lösung gibt.

Bei dreistündigem Erhitzen von Phyltorhodin i mit methylalkoholischem Kali auf  $200^{\circ}$  entsteht ein Porphyrin, das in allen Merkmalen mit Pyrroporphyrin identisch befunden wurde. Es krystallisiert in rotbraunen spindelförmigen Blättchen, es löst sich in Äther sehr schwer mit gelbstichig roter Farbe und schwacher Fluorescenz. In Eisessig ist es schwer löslich, und zwar kalt und warm mit wenig blaustichig roter Farbe. Die Lösung in konz. Salzsäure ist violettstichig leuchtend rot. Beim Verdünnen wird das Chlorhydrat gut gefällt in Form gerade abgeschnittener Prismen. Die Salzsäurezahl des Porphyrins ist  $1\frac{1}{2}$ .

---

## Über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankalium auf Benzoyloxybenzoesäuren und acylierte Oxybenzoyloxybenzoesäuren;

von *Francis Francis* und *M. Nierenstein*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bristol.]

(Eingelaufen am 6. Mai 1911.)

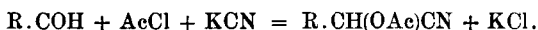
---

Vor einiger Zeit haben Francis und Davis<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Acylchloriden und Cyankalium in wäßriger Lösung auf Aldehyde mitgeteilt und so eine allgemeine Reaktion für die Gewinnung von Acylaldehyd-

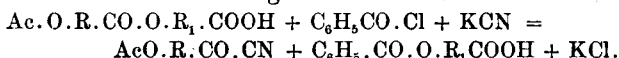
---

<sup>1)</sup> Francis und Davis, Journ. chem. Soc. 95, 1404 (1909).

cyanhydrinen beschrieben. Der Reaktionsverlauf ist der folgende:



Diese Reaktion wurde dann späterhin von Davis<sup>1)</sup> auf einige Ketone und von uns auf Oxybenzoyloxybenzoesäuren übertragen. Die Anwendung dieser Reaktion bei den Oxybenzoyloxybenzoesäuren schien uns insofern von Interesse, als wir es bei ihnen mit Verbindungen vom Typus der Galloylgallussäure (Digallussäure), einer von Nierenstein<sup>2)</sup> aus dem Tanningemenge isolierten Komponente des Tannins und im allgemeinen mit gerbstoffartigen Verbindungen — den Emil Fischerschen<sup>3)</sup> Depsiden — zu tun hätten. Wir stellten uns hierbei den Reaktionsverlauf folgendermaßen vor:



Es sollte also z. B. die p-Carboäthoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankali in:

1. p-Carboäthoxybenzoylcyanid und
2. p-Benzoyloxybenzoesäure

zerfallen. Unsere Erwartungen haben sich in einigen Fällen und *zwar bei negativ substituierten Kernen* bestätigt.<sup>4)</sup> Eine Verallgemeinerung dieser Beobachtung ist aber zurzeit besonders in Anbetracht der Materialschwierigkeiten ausgeschlossen.

Die Reaktion verlief im obigen Sinne *positiv* bei der:

1. m-Nitrobenzoyl-m-oxybenzoesäure,
2. m-Nitrobenzoyl-p-oxybenzoesäure,
3. m-Nitro-p-carboäthoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure,
4. Dicarboäthoxyprotokatechuylo-nitrosalicylsäure,
5. p-Carboäthoxybenzoyl-p-nitrosalicylsäure,
6. Pentaacetylgalloylgallussäure.

<sup>1)</sup> Davis, Journ. chem. Soc. **96**, 949 (1910).

<sup>2)</sup> Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 628 (1910).

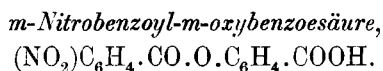
<sup>3)</sup> E. Fischer u. Freudenberg, diese Annalen **372**, 82 (1910).

<sup>4)</sup> Vgl. auch Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. S. 53. (Stuttgart 1910).

Dagegen *versagte* die Reaktion bei folgenden Verbindungen:

1. Benzoyl-p-oxybenzoesäure,
2. p-Carboäthoxy-benzoyl-p-oxybenzoesäure,
3. p-Carboäthoxybenzoyl-m-oxybenzoesäure,
4. Dicarbomethoxyprotokatechuyl-p-oxybenzoesäure,
5. Dicarbomethoxy- $\beta$ -resorcyl-p-oxy-m-nitrobenzoesäure.

Weitere Erfahrungen werden zeigen, wie sich diese Reaktion auf dem Gebiete der Gerbstoffchemie im allgemeinen bewähren wird. Die Gerbstoffchemie bedarf dringend solcher Reaktionen, worauf der eine<sup>1)</sup> von uns schon auf anderer Stelle hingewiesen hat. Wir versprechen uns viel von der Verwendung von Carbalkyloxyderivaten der Gerbstoffe für diese Reaktion, besonders da sich diese Derivate so gut bei der Isolierung der Digallussäure und der Ellagengerbsäure in den Händen von Nierenstein<sup>2)</sup> bewährt haben. Bemerkt sei, daß einige Vorversuche mit der Quebrachogerbsäure, der bekanntlich Resorcyl- und Isovanillinsäure<sup>3)</sup> zugrunde liegt, günstig ausgefallen sind. Es wird hierüber späterhin ausführlich berichtet werden.



5 g *m*-Nitrobenzoylchlorid werden mit 5 g *m*-Oxybenzoesäure — in 25 ccm 10 prozentiger Natronlauge gelöst — auf dem Wasserbade bei 40° erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Die abgekühlte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Säure ist in Lösungsmitteln, wie Alkohol, Essigsäure und Methylalkohol löslich, dagegen unlöslich in Chloroform,

<sup>1)</sup> Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3553 (1909).

<sup>2)</sup> Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 628 u. 1267 (1910).

<sup>3)</sup> Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4575 (1907). Vgl. auch Chem. Zentralbl. 1906 I 1893, II 1221.

Benzol usw. Aus Alkohol krystallisiert sie in kurzen, dicken Nadeln, die bei  $241^{\circ}$  schmelzen. Ausbeute 81 Proz. der Theorie.

0,2008 g, bei  $110^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,4323  $\text{CO}_2$  u. 0,0612  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$	Gef.
C	58,53	58,72
H	3,13	3,38

*m*-Nitrobenzoyl-*p*-oxybenzoesäure,  
 $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ .

Für die Darstellung derselben verfährt man wie bei der *m*-Nitrobenzoyl-*m*-oxybenzoesäure. Die Säure krystallisiert aus Alkohol, Methylalkohol und Essigsäure, doch eignet sich Methylalkohol am besten. Aus diesem Lösungsmittel erhält man sie in schönen langen Nadeln, die bei  $273$ — $274^{\circ}$  unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen. Ausbeute 95 Proz. der Theorie.

0,1924 g, bei  $110$ — $120^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,4122  $\text{CO}_2$  und 0,0576  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$	Gef.
C	58,53	58,43
H	3,13	3,32

*Aufspaltung*  
 der *m*-Nitrobenzoyl-*m*- und -*p*-oxybenzoesäure.

Läßt man auf je 7 g der beiden Säuren 2,5 g Benzoylchlorid und 4 g Cyankali in 50 ccm Wasser unter lebhaftem Schütteln und Kühlen einwirken, so löst sich das Gemenge zu einer trüben Lösung auf und erstarrt bald zu einer weißen, breiartigen Masse. Beim Behandeln des Breies mit einer gekühlten Natriumcarbonatlösung gehen die Benzoyl-*m*-oxybenzoesäuren bzw. Benzoyl-*p*-oxybenzoesäure und die während der Reaktion in kleinen Mengen entstandene Benzoesäure in Lösung, wobei ein in Äther lösliches Öl zurückbleibt. Dasselbe liefert nach dem Ausäthern, Abdestillieren des Äthers und darauf folgendem Verseifen mittelst konz. Salzsäure

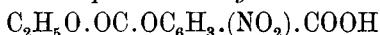
*m*-Nitrobenzoylameisensäure,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ .

Die Säure krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol und schmilzt bei 77—78°, wie auch Claisen und Thompson<sup>1)</sup> angeben. Für die Analyse wurde die Substanz längere Zeit über konz. Schwefelsäure getrocknet.

0,1782 g gaben 0,3212  $\text{CO}_2$  und 0,0452  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$	Gef.
C	49,23	49,15
H	2,61	2,81

Die bei der Aufspaltung der *m*-Nitrobenzoyl-*m*- und -*p*-oxybenzoesäure entstandenen Benzoyl-*m*- und -*p*-oxybenzoesäuren wurden durch Aufkochen mittelst viel Ligroin von der anhaftenden Benzoesäure befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie hatten die in der Literatur angeführten Schmelzpunkte.

*m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoesäure,

Bei der Darstellung dieser Verbindung wie auch beim weiteren Aufbau der *m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure haben wir uns an die von Emil Fischer<sup>2)</sup> für den Aufbau von Depsiden ausgearbeitete Methode gehalten. 5 g *m*-Nitro-*p*-oxybenzoesäure, nach Deninger<sup>3)</sup> gewonnen, werden in 75 ccm *n*-Natronlauge gelöst, unter lebhaftem Schütteln und Kühlen mit 3,8 g chlorkohlensaurem Äthyl behandelt und nach dem Verschwinden des stechenden Geruches des Esters nochmals mit derselben Menge Natronlauge und Chlorkohlensäureester versetzt. Beim Ansäuern der stark gekühlten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines körnigen Niederschlages ab. Die Ausbeute an rohem Produkt ist die berechnete. Die Säure löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton und krystallisiert aus mit heißem Wasser bis zur kon-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1945 (1879).

<sup>2)</sup> Emil Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2875 (1908); **42**, 215, 1015 (1909); diese *Annalen* **372**, 32 (1910).

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 552 (1898).

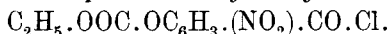
stanten Trübung verdünntem Alkohol in schönen zu Sternen verwachsenen Nadeln. Sie schmilzt bei  $117^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen, weißen Masse.

Für die Analyse wurde die Substanz längere Zeit bei  $90^{\circ}$  getrocknet.

0,1726 g gaben 0,3014  $\text{CO}_2$  und 0,0573  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$	Gef.
C	47,45	47,62
H	3,48	3,68

*m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoylchlorid,



15 g *m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoesäure werden in einem Fraktionierkölbchen mit 19 g frisch und schnell zerkleinertem Phosphorpentachlorid durch Schütteln gemischt. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein und vollendet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Es entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der größte Teil des Phosphoroxychlorids geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade ( $40\text{--}50^{\circ}$ ) und bei 12—15 mm Druck über. Der Rückstand wird in der 5—6fachen Menge hochsiedendem Ligroin gelöst und vom unveränderten Phosphorpentachlorid abfiltriert. Nach Zusatz von etwas Chloroform scheidet sich das Chlorid in schönen, langen Nadeln aus. Das Säurechlorid schmilzt bei  $72^{\circ}$  und ist in Ligroin, in viel Chloroform und Benzol löslich. Für die Krystallisation eignet sich ein Überschuß von Ligroin und etwas Chloroform. Ausbeute: 92 Proz. der Theorie.

Für die Analyse wurde das Säurechlorid zweimal umkrystallisiert und längere Zeit über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet.

Die Chlorbestimmung wurde durch Kochen des Chlorids mit Wasser am Rückflußkühler und Titrieren mit  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung ausgeführt.

0,4299 g verbrauchten 16,30 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

0,1763 g gaben 7,7 ccm Stickgas bei 17,5° und 743 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N.Cl	Gef.
Cl	13,04	13,43
N	5,11	4,98

*m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure,

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OOC.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(NO<sub>2</sub>).CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.

Zur gut gekühlten Lösung von 5,6 g wasserfreier *p*-Oxybenzoesäure in 82 ccm *n*-Natronlauge gibt man in einer Flasche abwechselnd in je drei Portionen innerhalb einer Stunde die eiskalte Lösung von 8,7 g *m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoylchlorid, in 180 ccm Ligroin gelöst, und 85 ccm stark gekühlte, Eiswasser enthaltende *n*-Natronlauge unter fortwährendem kräftigen Schütteln und unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz. Dabei scheidet sich das Natriumsalz des Reaktionsproduktes aus. Das Ligroin, das kein Chlorid mehr enthalten darf (man prüft durch Verdampfen auf einem Uhrglase), wird abgehoben und die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Säure als weißes amorphes Pulver in theoretischer Ausbeute abscheidet. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, dagegen schwierig in Benzol, Äther und Chloroform. Aus mit Wasser stark verdünntem Aceton krystallisiert sie in schuppenartigen Blättchen, aus verdünntem Alkohol dagegen in kurzen, dicken Nadeln. Wir ziehen die Krystallisation aus Alkohol derjenigen aus Aceton vor. Die Säure schmilzt bei 194—196°, beginnt aber schon bei 184° zu sintern und bei 184—194° langsam Kohlensäure abzuspalten.

0,1239 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2458 CO<sub>2</sub> u. 0,0436 H<sub>2</sub>O.

0,2162 g gaben 6,7 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

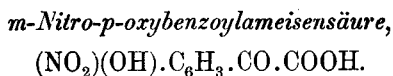
	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N	Gef.
C	54,40	54,11
H	3,46	3,91
N	3,72	3,81



*Aufspaltung der m-Nitro-p-carboäthoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.*

Die Aufspaltung mittelst Benzoylchlorid und Cyankali in das m-Nitro-p-carboäthoxybenzoylcyanid und Benzoyl-p-oxybenzoesäure verläuft allem Anschein nach glatt, doch ist uns die Isolierung des Nitrils nicht gelungen. Wir mußten uns mit der Überführung desselben in die m-Nitro-p-oxybenzoylameisensäure begnügen. Nach einer Reihe von Abänderungen hat die folgende Arbeitsmethode die besten Resultate gegeben.

10 g der in Eiswasser suspendierten m-Nitro-p-carboäthoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure werden mit 5,8 g Benzoylchlorid und 6 g Cyankali in 50 ccm Wasser lebhaft geschüttelt. Die Operation wird unter starker Kühlung mit Eis und Kochsalz ausgeführt, da jede Temperatursteigerung vermieden werden muß. Hierbei löst sich das Reaktionsgemenge zu einer trüben milchigen Lösung auf, erstarrt aber in der Kältemischung sich selbst überlassen zu einem dicken, gelblich gefärbten Brei. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit einer eiskalten Natriumcarbonatlösung im großen Überschuß geschüttelt. Hierbei gehen die Benzoyl-p-oxybenzoesäure und die bei der Reaktion gebildete Benzoesäure in Lösung und hinterlassen ein in Äther lösliches Öl. Beim Verseifen des Ätherrückstandes mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht



Dieselbe erstarrt beim Kühlen zu einer krystallinischen Masse. Sie ist in frischem Zustande in Alkohol und Methylalkohol löslich, längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, löst sie sich auch in Chloroform und Benzol. Für die Krystallisation eignet sich Chloroform am besten, aus dem man sie in schönen glänzenden Schuppen erhält. — Sie schmilzt zu einer klaren Lösung

bei 61° und sintert bei 59°. Mit Eisenchlorid gibt sie eine braune, an p-Oxybenzoesäure erinnernde Färbung.

0,2537 g (vakuumtrocken) gaben 0,4250 CO<sub>2</sub> und 0,0684 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub> N	Gef.
C	45,49	45,70
H	2,36	2,99

*Dicarboäthoxyprotokatechusäure* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OO.CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.COOH.

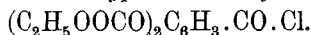
Die Säure läßt sich nach der von Emil Fischer<sup>1)</sup> für die Darstellung des Dicarbomethoxyderivates beschriebenen Methode gewinnen. Sie krystallisiert aus mit Wasser verdünntem Aceton in schönen Blättchen und schmilzt bei 122—123° unter Gasentwicklung.

I. 0,1885 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3530 CO<sub>2</sub> u. 0,0864 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2207 g gaben 0,4278 CO<sub>2</sub> und 0,0866 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	I	II
C	52,34	51,08 <sup>2)</sup>	52,87
H	4,69	5,15	4,58

*Dicarboäthoxyprotokatechuychlorid,*

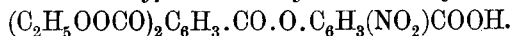


Das Säurechlorid läßt sich leicht nach der oben erwähnten Emil Fischerschen Methode gewinnen. Es krystallisiert aus mit Chloroform verdünntem Ligroin und schmilzt bei 55° zu einer klaren Flüssigkeit.

0,1896 g verbrauchten 5,9 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> Cl	Gef.
Cl	11,07	11,21

*Dicarboäthoxyprotokatechuylo-nitrosalicylsäure,*



Man gießt im Laufe einer Stunde die Lösung von 5 g Carboäthoxyprotokatechuychlorid in 50 ccm Äther

<sup>1)</sup> Emil Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 215 (1909). Vgl. auch Daniel u. Nierenstein, ebenda 44, 703 (1911).

<sup>2)</sup> Wir haben diese Verbrennung angeführt, um auf unsere Erfahrungen bei der Elementaranalyse von Carbalkyloxyderivaten hinzuweisen. Es fallen nämlich diese bei der Verbrennung im Luftstrom öfters zu niedrig aus und empfiehlt es sich daher, dieselben im langsamen Sauerstoffstrom zu verbrennen.

und eine zweite Lösung von 7,5 g o-Nitrosalicylsäure (nach der Methode von Deninger<sup>1)</sup> gewonnen) in 50 ccm n-Natronlauge und 100 ccm Wasser abwechselnd unter starker Eiskühlung zusammen. Die tiefgelbe alkalische Lösung der o-Nitrosalicylsäure wird hierbei hellgelb und es fällt das Natriumsalz des Kondensationsproduktes aus. Hierauf wird mit eiskalter Schwefelsäure angesäuert, der *weiße*, voluminöse Niederschlag abgesaugt und auf Ton gepreßt. Fällt der Niederschlag gelblich gefärbt aus, so ist freie o-Nitrosalicylsäure vorhanden; es empfiehlt sich dann das Produkt zu verwerfen, da die Trennung der Dicarboäthoxyprotokatechuylo-nitrosalicylsäure von der o-Nitrosalicylsäure fast unmöglich ist. Zur Reinigung löst man 5 g der weißen Säure in 75 ccm Aceton, filtriert, engt auf 40 ccm ein und versetzt mit 10–15 ccm heißen Wassers. Nach längerem Stehen scheidet sich die Säure dann in schönen glänzenden Nadeln aus. Ausbeute 62 Proz. der Theorie. Bei stärkerem Verdünnen der Acetonlösung kann man zwar die Ausbeute um weitere 20–25 Proz. erhöhen, doch erhält man so haarige unscharf schmelzende Krystalle.

Die Dicarboäthoxyprotokatechuylo-nitrosalicylsäure löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, dagegen ist sie in Chloroform, Benzol und ähnlichen Solvenzien unlöslich. Sie schmilzt bei schnellem Erhitzen gegen 212–214° unter Gasentwicklung und starker Zersetzung.

0,1758 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,3361 CO<sub>2</sub> u. 0,0657 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>12</sub>N

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>12</sub> N	Gef.
C	51,83	52,14
H	3,67	4,14

#### *Aufspaltung der Dicarboäthoxyprotokatechuylo-nitrosalicylsäure.*

2 g der Säure werden mit 4 g Benzoylchlorid und 3,5 g Cyankali geschüttelt, wobei sich eine trübe Lösung bildet. Bei starkem Abkühlen des Reaktionsgemenges,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie [2] 42, 550 (1898).

das stark gelb gefärbt ist, erstarrt dieses, nachdem es sich zu einer hellgelben Farbe aufgehellt hat, und bildet in 15—20 Minuten eine schöne, körnige Masse. Man trennt das hierbei entstandene Nitril von Benzoyl-o-nitrosalicylsäure und Benzoesäure durch Behandeln mit Natriumcarbonat und Ausäthern.

*Benzoyl-o-nitrosalicylsäure*,  $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.(NO_2).COOH$ .

Von der bei der Reaktion entstandenen Benzoesäure wird sie durch Behandeln mit Ligroin getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp.  $117^{\circ}$ .

0,1712 g gaben 6,7 cem Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_9O_5N$	Gef.
N	4,84	4,56

Auch bei dieser Aufspaltung ist uns die Isolierung des reinen Nitrils nicht gelungen. Durch Verseifung des Rückstands mit konz. Salzsäure nach dem Verdampfen des Äthers erhielten wir

*Protokatechuylamaeisensäure*,  $(OH)_2C_6H_3.CO.COOH$ .

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aceton und anderen Lösungsmitteln. Sie krystallisiert in schönen Nadeln aus einem Gemisch von 1 Tl. Ligroin und 2 Tln. Chloroform und schmilzt zu einer klaren Lösung bei  $92^{\circ}$ . Mit Eisenchlorid färbt sie sich wie die Protokatechusäure grün. Ausbeute: 41—43 Proz. der Theorie.

Für die Analyse wurde die Substanz längere Zeit über Paraffin und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

I. 0,2044 g gaben 0,3961  $CO_2$  und 0,0687  $H_2O$ .

II. 0,2015 g „ 0,3913  $CO_2$  „ 0,0628  $H_2O$ .

	Ber. für $C_8H_6O_5$	Gef.	
		I	II
C	52,73	52,86	52,96
H	3,29	3,73	3,46

*Dicarboäthoxybenzoylcyanid*,  $(C_2H_5OOO)_2C_6H_3.CO.CN$ .

Da uns die direkte Isolierung des Nitrils bei der Aufspaltung der Dicarboäthoxyprotokatechuylo-nitro-

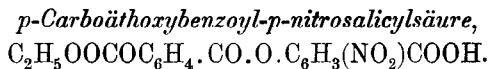
salicylsäure nicht gelingen wollte, so haben wir das Dicarboäthoxybenzoylcyanid zwecks weiterer Verseifung zu der Protokatechuyrameisensäure dargestellt. 5 g Dicarboäthoxyprotokatechuylchlorid, in 50 ccm Äther gelöst, werden mit 2–3 g Cyankali in 25 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure unter starker Kühlung geschüttelt. Das Nitril entsteht so glatt und man erhält es beim Abdampfen des abgehobenen Äthers in Form einer Masse, die aus Ligroin in kleinen glänzenden Nadeln vom Schmelzp.  $38^{\circ}$  krystallisiert. Ausbeute: 74 Proz. der Theorie.

Für die Analyse wurde die Substanz längere Zeit über Paraffin im Vakuum getrocknet.

0,1789 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei $19^{\circ}$ und 764 mm Druck.		
	Ber. für $C_{14}H_{10}O_7$	Gef.
N	4,78	4,60

Verseift man das Nitril mit konz. Salzsäure, so entsteht glatt die oben beschriebene Protokatechuyrameisensäure. Wie diese krystallisiert sie aus Ligroin und Chloroform und schmilzt bei  $92^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit.

0,2542 g gaben 0,4940 $CO_2$ und 0,0818 $H_2O$ .		
	Ber. für $C_8H_6O_5$	Gef.
C	52,73	53,04
H	3,29	3,56



Läßt man auf 5 g *p*-Nitrosalicylsäure<sup>1)</sup>, in 75 ccm *n*-Kalilauge gelöst, 3,8 g des von Emil Fischer<sup>2)</sup> dargestellten *p*-Carboäthoxybenzoylchlorids einwirken, so entsteht glatt die obengenannte Säure. — Man erhält sie beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter Schwefelsäure als weißes, körniges Pulver. Zur Reinigung löst man je 2 g in 30 ccm Aceton, engt auf 20 ccm

<sup>1)</sup> Schaumann, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1346 (1879).

<sup>2)</sup> Emil Fischer, diese Annalen **372**, 32 (1910).

ein und versetzt mit 5 ccm heißen Wassers. Dabei scheidet sich die Säure in kleinen Prismen aus, die bei 194—196° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwieriger in Aceton und ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther.

0,1864 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,3663 CO<sub>2</sub> u. 0,0624 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>9</sub> N	Gef.
C	54,13	53,59
H	3,47	3,71

*Aufspaltung der p-Carboäthoxybenzoyl-p-nitrosalicylsäure.*

2 g der oben beschriebenen Säure werden mit 4 g Benzoylchlorid und 4 g Cyankali in 25 ccm Wasser unter starker Eiskühlung lebhaft geschüttelt, wobei das Reaktionsgemisch sich zuerst auflöst und dann erstarrt. Man behandelt dann unter starkem Schütteln mit einer 10 prozentigen Natriumcarbonatlösung und extrahiert mit Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers destilliert man das zurückbleibende Öl unter 10—12 mm Druck, wobei das Nitril in der mit Eis gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrt.

*p-Carboäthoxybenzoylcyanid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC.OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CN.*

In Ligroin gelöst und stark eingeeengt, scheidet es sich in kleinen Nadeln aus, die bei 34° zu einer klaren Lösung schmelzen. Außer in Wasser ist es in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1306 g gaben 0,2860 CO<sub>2</sub> und 0,0494 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	60,27	59,76
H	4,11	4,20

*p-Oxybenzoylameisensäure, OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.COOH,*

entsteht beim Verseifen des Nitrils mit konz. Salzsäure. Sie krystallisiert aus Benzol in schönen, kleinen Würfeln, die bei 84° schmelzen. Sie ist in allen gebräuchlichen

Lösungsmitteln leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich Chloroform, aus dem sie sich in kleinen Nadeln abscheidet.

Für die Analyse wurde die Substanz über Paraffin längere Zeit im Vakuum getrocknet.

0,1214 g gaben 0,2571 CO<sub>2</sub> und 0,0432 H<sub>2</sub>O.

0,1815 g „ 0,3746 CO<sub>2</sub> „ 0,0648 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

Gef.

C	57,83	57,75	57,29
H	3,61	3,94	3,96

*Aufspaltung der Pentaacetylgalloylgallussäure  
(Pentaacetyldigallussäure).<sup>1)</sup>*

5 g Pentaacetyldigallussäure, durch Füllen mit Äther möglichst von Pentaacetylleukotannin befreit<sup>2)</sup>, werden mit 4 g Benzoylchlorid und 3,5 g Cyankali in 50 ccm Wasser geschüttelt. Hierbei muß man jede Temperatursteigerung vermeiden und stark kühlen. Das Reaktionsgemisch, das bald erstarrt, wird mit eiskaltem 10 prozentigen Natriumcarbonat behandelt. Hierbei löst sich die

*5-Benzoyl-3,4-diacetylgallussäure,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.O)(CH<sub>3</sub>.CO.O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.COOH.*

Sie wird von der sie begleitenden Benzoesäure durch Extraktion mit Ligroin befreit und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Kleine, scharfe Nadeln, die bei 178—179° schmelzen.<sup>3)</sup>

0,1856 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4084 CO<sub>2</sub> u. 0,0666 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>

Gef.

C	60,33	60,01
H	3,91	3,95

<sup>1)</sup> Vgl. Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 122 (1909).

<sup>2)</sup> Vgl. Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 917 (1907) und 43, 1688 (1910).

<sup>3)</sup> Beim Verseifen der 5-Benzoyl-3,4-diacetylgallussäure mit verd. Schwefelsäure zerfällt sie in Gallussäure und Benzoesäure, die sich durch Extraktion im Soxhletapparat mittelst Ligroin trennen lassen. Bei der Elementaranalyse der beiden Spaltungsprodukte erhielten wir folgende Werte:

*Galloylameisensäure*,  $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ .

Der in Natriumcarbonat unlösliche Teil des Aufspaltungsproduktes der Pentaacetylgalloylgallussäure wird mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers mit konz. Salzsäure verseift. Man erhält so die Galloylameisensäure, die aus verd. Alkohol (1:2) in schönen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie schmilzt klar bei 114—116°, ohne hierbei Kohlensäure abzuspalten, wie es die Gallussäure tut. Mit Eisenchlorid gibt sie dieselbe Färbung wie die Gallussäure, mit Cyankali, zum Unterschied von der Gallussäure, die sich bekanntlich rot färbt, ein schönes Violett. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und absorbiert in Alkali lebhaft Sauerstoff, indem sie sich tief rot färbt.

0,2152 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,7383  $\text{CO}_2$  und 0,0612  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$	Gef.
C	48,48	47,94
H	3,03	3,16

*Tricarboäthoxygalloylcyanid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$ .

Um die intermediäre Bildung des Nitrils während der Aufspaltung der Pentaacetylgalloylgallussäure nachzuweisen, haben wir dasselbe dargestellt und zur Galloylameisensäure verseift. Man läßt auf 2 g Tricarboäthoxygalloylchlorid — nach der Emil Fischerschen<sup>1)</sup> Methode

*Gallussäure.*

0,1853 g gaben 0,3334  $\text{CO}_2$  und 0,0600  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$	Gef.
C	49,40	49,07
H	3,56	3,62

*Benzoessäure.*

0,1432 g gaben 0,3613  $\text{CO}_2$  und 0,0702  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Gef.
C	68,85	68,41
H	4,91	5,46

<sup>1)</sup> Emil Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2875 (1908).



gewonnen — eine Lösung von 2,8 g Cyankali in 20 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure unter Eiskühlung einwirken. Durch Ausäthern der Lösung und Schütteln des Äthers mit Natriumcarbonatlösung erhält man nach dem Verdunsten das Nitril. Kleine, glänzende Nadelchen aus Ligroin, die bei 98° schmelzen. Das Nitril löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin und es muß ein Überschuß von Ligroin, aus dem es am besten krystallisiert, vermieden werden. Für je 0,5 g des Nitrils darf man nicht mehr als 15—20 ccm Ligroin verwenden. Für die Analyse wurde die Substanz längere Zeit im Vakuum über Paraffin und dann über Schwefelsäure getrocknet.

0,1720 g gaben 4,6 ccm Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_{10}N$	Gef.
N	3,54	3,25

Das Nitril geht beim Verseifen glatt in die oben beschriebene *Galloylameisensäure* über.

0,1537 g gaben 0,2727  $CO_2$  und 0,0468  $H_2O$ .

	Ber. für $C_8H_6O_6$	Gef.
C	48,48	48,38
H	3,03	3,38

Der positive Ausfall der Aufspaltung der Pentaacetylgalloylgallussäure spricht zugunsten der Annahme Nierensteins, daß die eine Komponente des Tannin-gemenges die Digallussäure bzw. die Galloylgallussäure ist, und wir sehen hierin einen weiteren Beweis für die schon an anderer Stelle<sup>1)</sup> angeführten Auseinandersetzungen.

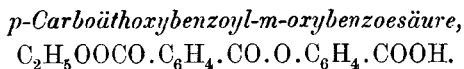
Von denjenigen Substanzen, bei denen die Aufspaltung *negativ* ausfiel, sind schon dargestellt und beschrieben worden die p-Carboäthoxy-p-oxybenzoesäure<sup>2)</sup> und die Dicarbomethoxyprotokatechuy-l-p-oxybenzoesäure.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3641 (1905); 40, 917 (1907); 41, 77, 3015 (1908); 42, 1122, 3552 (1909); 43, 628 (1910).

<sup>2)</sup> Fischer u. Freudenberg, diese Annalen 372, 32 (1910).

<sup>3)</sup> Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2875 (1908).

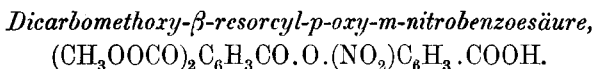
Wir haben dagegen die p-Carboäthoxybenzoyl-m-oxybenzoesäure und die Dicarbomethoxy- $\beta$ -resorcyl-p-oxy-m-nitrobenzoesäure neu dargestellt, so daß wir sie hier anführen.



1 g m-Oxybenzoesäure, in 25 ccm 2 n-Kalilauge gelöst, wird mit 1,6 g des nach Emil Fischer<sup>1)</sup> gewonnenen Chlorids in 15 ccm Äther geschüttelt. Beim Ansäuern scheidet sich das Reaktionsprodukt als weißer, breiartiger Niederschlag aus. Ausbeute 98 Proz. der Theorie. Die Säure krystallisiert aus Aceton und Wasser in schönen glänzenden Schuppen, die bei 148° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich und es eignen sich Alkohol und Wasser zur Krystallisation.

0,1343 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3064 CO<sub>2</sub> und 0,0542 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	Gef.
C	61,80	62,22
H	4,24	4,48



Man erhält die Säure, wenn man das von Emil Fischer<sup>2)</sup> beschriebene Chlorid der Dicarbomethoxy- $\beta$ -resorcylsäure auf p-Oxy-m-nitrobenzoesäure (nach Grieb<sup>3)</sup> dargestellt) in alkalischer Lösung einwirken läßt. Die Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln und schmilzt bei 172° unter starker Zersetzung.

0,2210 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>12</sub> N	Gef.
N	3,21	3,55

<sup>1)</sup> Fischer, diese Annalen **372**, 32 (1910).

<sup>2)</sup> Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 215 (1909).

<sup>3)</sup> Grieb, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 408 (1887).

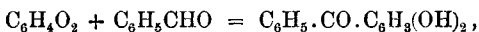
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der  
Albertus-Universität zu Königsberg i. Pr.

## I. Über Synthesen durch Sonnenlicht;

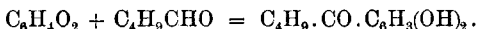
von H. Klinger.

(Eingelaufen am 8. Mai 1911).

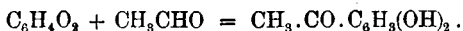
Im Jahre 1891 beobachteten Standke und ich<sup>1)</sup> die ersten Kernsynthesen aromatischer Verbindungen durch Sonnenlicht; aus *Benzochinon* und *Benzaldehyd* entstand *Benzohydrochinon*:



aus *Isovaleraldehyd* und *Benzochinon* *Isovalerohydrochinon*:



Später erhielten W. Kolvenbach und ich<sup>2)</sup> durch Insolation von *Benzochinon* und *Acetaldehyd* das *Acetohydrochinon*



Neue Beispiele dafür, hob ich damals hervor, wie durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame und raffinierte Methoden darzustellen vermögen. Derart hatten Nencki und Schmid<sup>3)</sup> das *Acetohydrochinon* durch Erhitzen von Hydrochinon und Eisessig mit Chlorzink gewonnen. Ich will ganz kurz bemerken, daß sich ähnlicher Weise auch *Valerohydrochinon* und *Benzohydrochinon* mit Hilfe von Chlorzink aus Hydrochinon und den betreffenden Säuren erhalten läßt — allerdings nicht in guter Ausbeute, neben dunkelgefärbten Stoffen; aus Benzoesäure und Hydrochinon entsteht auch nebenher das *Hydrochinondibenzoat*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ , wie aus Schmelzsp. (199°) und Analyse hervorgeht.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1341 (1891).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1214 (1898).

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 547 (1881).

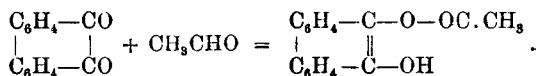
0,1715 g gaben 0,4748 CO<sub>2</sub> und 0,0719 H<sub>2</sub>O.

0,1766 g „ 0,4889 CO<sub>2</sub> „ 0,0721 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gef.	
C	75,44	75,49	75,52
H	4,44	4,31	4,57

Die Acidohydrochinone sind in Äther und Ligroin leicht löslich, wodurch sie ziemlich leicht rein erhalten werden konnten; durch Farbe, Schmelzpunkt, Überführung in die Chinhydrone waren sie leicht zu kennzeichnen.<sup>1)</sup>

Das *Phenanthrenchinon* verhält sich Aldehyden gegenüber wesentlich anders als das Benzochinon, wie ich früher gezeigt habe<sup>2)</sup>; aus ihm entstehen Monoester des Phenanthrenhydrochinons; z. B.



Ähnlich mit Benzaldehyd und Isovaleraldehyd. Diese Lichtsynthese hat *ausgleichend* gewirkt, insofern das Chinon reduziert, der Aldehyd oxydiert erscheint.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Walter Roerdansz habe ich diese Versuche fortgesetzt, allerdings schon vor geraumer Zeit und damals im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Königsberger Universität.<sup>3)</sup> *Phenanthrenchinon* wurde mit *Salicylaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Anisaldehyd*, *Furfurol* und *Chloral* insoliiert. Als Lösungsmittel diente wasserfreies Benzol. Oft habe ich beobachtet, daß die Ergebnisse der Belichtung von der Natur des Lösungsmittels abhängen; so wirken z. B. Kohlenwasserstoffe wie Äthylbenzol auf Chinone ein. Bei Anwendung von Chloroform färbten sich die Insolationsprodukte gewöhnlich dunkler, auch Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff beteiligten sich an der Reaktion.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1341 (1891).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **249**, 138 (1888).

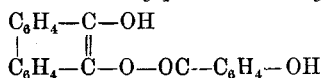
<sup>3)</sup> Roerdansz, Beitrag zur Kenntnis durch Sonnenlicht bewirkter chemischer Synthesen, Inaug.-Dissert. Königsberg i. Pr., 1901.

<sup>4)</sup> Vgl. diese Annalen **249**, 137ff. (1888). Auch Berichte der niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1888, 31.

Die Versuche wurden in 70 cm langen Glasröhren von 2 cm lichter Weite ausgeführt. Sie waren bis zu zwei Drittel gefüllt und beim Zuschmelzen zu einer Kapillare ausgezogen, um die Sonnenwirkung an dünnen Schichten beobachten zu können. In die Röhren wurden Glasstäbe mit plattgedrückten Enden eingelegt, um die Insolationsprodukte, die sich an den Wandungen als feste Schichten ansetzen, beim Schütteln leichter entfernen zu können.

### I. Besonnung von Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd.

An einem sonnigen Maitage wurden mehrere Röhren mit je 10 g Phenanthrenchinon, 6 ccm Salicylaldehyd (spez. Gew. 1,173 bei 17°) und 50 ccm wasserfreiem Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt; ungefähr die Hälfte des Phenanthrenchinons ging anfangs in Lösung. Bereits nach einer halben Stunde war in der Kapillare die gelbrote Lösung entfärbt, nach einer Stunde zeigten sich an der am stärksten belichteten Seite weiße Krystallnadelchen, die sich rasch vermehrten; nach 2 Stunden war — bei öfterem Umschütteln — der Röhreninhalt zu einem Brei von gelblichen Krystallen erstarrt. Die Röhren wurden ungefähr 20 Tage insoliert; das Phenanthrenchinon war dann ganz verschwunden. Nach dem Öffnen der Röhren wurden die Benzollösungen, die tief burgunderrot aus sahen, von den Krystallen abgesaugt und diese mit Benzol nachgewaschen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Benzol oder Alkohol gewinnt man seidenglänzende, zu Büscheln oder sternförmig geordnete, schließlich weiße Nadeln, die an der Luft glanzlos erscheinen und einen Stich ins Gelbliche annehmen. Sie schmelzen bei 188° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, lösen sich leicht in Äther, in heißem Chloroform, Benzol und Eisessig; in Ligroin und Petroläther sind sie fast unlöslich. Zur Analyse wurden sie bei 105° getrocknet; sie bestehen aus *Monosalicylphenanthrenhydrochinon*,



I.	0,2004 g	gaben	0,5576 CO <sub>2</sub>	und	0,0777 H <sub>2</sub> O.
II.	0,2063 g	„	0,5731 CO <sub>2</sub>	„	0,0792 H <sub>2</sub> O.
III.	0,2260 g	„	0,6273 CO <sub>2</sub>	„	0,0866 H <sub>2</sub> O.
IV.	0,2770 g	„	0,7768 CO <sub>2</sub>	„	0,1132 H <sub>2</sub> O.

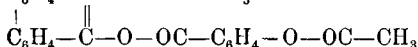
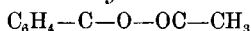
	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	I	II	III	IV
C	76,33	75,86	75,74	75,70	76,36
H	4,28	4,37	4,30	4,29	4,32

Über die Natur dieser Verbindung gibt ihr Verhalten gegen wäßrige Alkalien und Ammoniak Aufschluß; sie löst sich darin beim Erwärmen rasch auf; die Lösung ist schmutzig braungrün gefärbt, grüne Flocken scheiden sich aus ihr ab — beim Schütteln an der Luft entfärbt sich die Lösung und die Flocken werden braun. Sie bestehen aus Phenanthrenchinon, durch Oxydation des zuerst gebildeten Hydrochinons entstanden; in der Lösung befindet sich salicylsaures Salz.

Um den quantitativen Verlauf der Insolation festzustellen, wurden 5 g Phenanthrenchinon mit 25 ccm, also einem großen Überschuße von Salicylaldehyd, und 50 ccm trockenem Benzol ungefähr 5 Wochen insoliert. Die Ausscheidung von Monosalicylphenanthrenhydrochinon betrug 4,5 g, aus den Benzollaugen wurden deren noch 2,6, im ganzen also 7,1 g gewonnen, was der theoretischen Ausbeute entspricht.

Die folgenden Versuche zeigen, daß es sich hier tatsächlich um eine Wirkung des direkten Sonnenlichtes handelt. Ein Rohr, mit 3 g Phenanthrenchinon, 1,8 ccm Salicylaldehyd und 8 ccm Benzol beschickt, blieb 6 Wochen im zerstreuten Tageslichte stehen, ohne daß eine Veränderung seines Inhalts eingetreten wäre; auch mehrstündiges Erhitzen, erst im siedenden Wasserbade, dann auf 130°, schließlich auf 180° blieb ohne Wirkung.

*Phenanthrenhydrochinonacetat-acetylsalicylat,*



Aus dem Insolationsprodukte durch Erwärmen mit Acetylchlorid am Rückflußkühler unter lebhafter Ent-

wickelung von Chlorwasserstoff erhalten; der Ester löst sich dabei mit braunroter Farbe. Aus der Lösung wird das Acetat durch Wasser abgeschieden und nach dem Trocknen aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Sternförmig gruppierte, weiße, seideglänzende Nadeln, die bei  $151^{\circ}$  zu einer stark lichtbrechenden, farblosen Flüssigkeit schmelzen. Das Diacetat ist in Eisessig leicht löslich; aus Benzol-Alkohol setzt es sich in gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden, oktaederförmigen Krystallen ab. Dieselben schmolzen bei  $143^{\circ}$ , unterschieden sich aber der Zusammensetzung nach nicht von den bei  $151^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Wir haben diese Verhältnisse nicht weiter verfolgt.

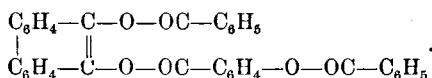
Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,1878 g gaben 0,4982  $\text{CO}_2$  und 0,0742  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2718 g „ 0,7191  $\text{CO}_2$  „ 0,1076  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gef.	
C	72,43	72,33	72,14
H	4,39	4,42	4,42

*Phenanthrenhydrochinonbenzoat-benzoylsalicylat,*



Durch Benzoylchlorid wird Salicylphenanthrenhydrochinon nur bei höheren Temperaturen angegriffen. Wir erhielten in üblicher Weise ein Rohprodukt, das beim Umkrystallisieren aus Eisessig weiße, bei  $183^{\circ}$  schmelzende Nadeln lieferte, die sich leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Petroläther lösten. Ihre Zusammensetzung entspricht ungefähr der des *Monobenzoats*, mehr aber noch der des unveränderten Hydrochinons. Ich gebe hier nur die Endzahlen der Analysen verschiedener Präparate.

	Ber. für		Gef.			
	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$	$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4(\text{COC}_6\text{H}_5)$	I	II	III	IV
C	76,33	77,38	76,81	77,86	76,53	76,13
H	4,28	4,18	4,15	4,17	4,10	4,24

Dagegen gelangt man leicht zum Dibenzoat, wenn man das Salicylphenanthrenhydrochinon mit der 5fachen Menge Benzoesäureanhydrids ungefähr eine halbe Stunde lang auf 150—160° erhitzt. Nachdem man das überschüssige Anhydrid mit Sodalösung entfernt und das Zurückbleibende aus Eisessig und Benzol umkrystallisiert hat, erhält man rein weiße, flache Krystallnadeln, die bei 216—217° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Sie bestehen aus dem *Benzoyl-benzoylsalicylphenanthrenhydrochinon*, dessen Formel oben gegeben wurde. In Benzol und in heißem Eisessig leicht, in Alkohol und in Petroläther schwer löslich.

0,0923 g gaben 0,2720 CO<sub>2</sub> und 0,0361 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>35</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	Gef.
C	80,42	80,37
H	4,25	4,27

#### *Nitrierung von Phenanthrenhydrochinonmonosalicylat.*

2,2 g desselben wurden mit 20 ccm Eisessig gemischt und dann unter Kühlung langsam mit 5 ccm gekühlter wasserfreier Salpetersäure (spez. Gew. 1,56) versetzt. Die entstandene rotgelbe Lösung blieb nun 8 Tage in einer Glocke über Wasser stehen; da keine Krystallisation erfolgte, wurde mit Wasser gefällt. Die gelben Flocken, die sich hierbei ausschieden, ließen sich leicht als Phenanthrenchinon erkennen; aus der Lösung konnte durch Eindampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser die von Hübner beschriebene *3,5-Dinitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 172—173° erhalten worden.

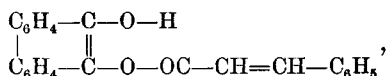
Der Monosalicylester des Phenanthrenhydrochinons war also bei diesem Nitrierversuch unter Entstehung von Phenanthrenchinon und Dinitrosalicylsäure gespalten worden.

## **II. Besonnung von Phenanthrenchinon und Zimtaldehyd.**

In den Vormittagsstunden eines klaren Junitages wurden 6,3 g Phenanthrenchinon (wie immer, fein gepulvert), 6,8 g Zimtaldehyd und 30 ccm wasserfreies



Benzol in oben angegebener Weise belichtet. Nach dreistündiger Belichtung schieden sich aus der rotbraunen Lösung gelbweiße, sternförmig gruppierte Nadeln aus, so massig, daß die Lösung breiig wurde. Nach 14tägiger Belichtung wurden sie abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Aus heißem Chloroform, Benzol oder Eisessig krystallisiert diese Verbindung, das *Phenanthrenhydrochinonmonocinnamat*,



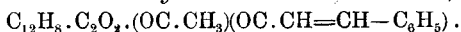
in seideglänzenden, weißen Krystallen vom Schmelzpunkt  $193^\circ$ . Aus Alkohol krystallisieren dendritisch angeordnete kanariengelbe Nadeln, die beim Umkrystallisieren aus Chloroform wieder rein weiß werden. In Petroläther schwer löslich; durch Natronlauge bei Luftzutritt in Zimtsäure und Phenanthrenchinon zerlegt.

0,1969 g gaben 0,5856  $\text{CO}_2$  und 0,0855  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,3590 g „ 1,0680  $\text{CO}_2$  „ 0,1609  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gef.	
C	81,13	81,11	81,15
H	4,75	4,85	5,01

*Phenanthrenhydrochinonacetatcinnamat*,



Aus voriger Verbindung leicht mittelst Acetylchlorid zu erhalten. Aus verdünntem Eisessig in farblosen Prismen, aus Äther-Alkohol in stark lichtbrechenden Nadeln. Am besten aus einem Gemisch von 1 Tl. Chloroform und 4 Tln. Petroläther in großen, farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpt.  $154^\circ$  krystallisierend.

0,2214 g gaben 0,6362  $\text{CO}_2$  und 0,0964  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	78,49	78,35
H	4,75	4,87

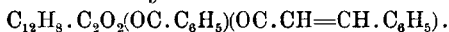
Durch Eintragen der berechneten Menge Brom in die Chloroformlösung dieses Esters wurde das *Dibromid*  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$  in weißen feinen Nadeln vom Schmelzpt.  $211^\circ$  erhalten.

0,1617 g gaben 0,3292 CO<sub>2</sub> und 0,0530 H<sub>2</sub>O.

0,2130 g „ 0,3522 AgBr.

	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	Gef.
C	55,54	55,52
H	2,99	3,64
Br	29,62	28,83

*Phenanthrenhydrochinonbenzoatcinnamat,*



Aus dem Zimtsäureester des Phenanthrenhydrochinons (2 g) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (8 g) und Benzol (10 ccm) auf dem Wasserbade erhalten. Rein weiße Krystalle vom Schmelzp. 218°. Aus Eisessig, Chloroform oder Benzol-Alkohol umzukrystallisieren. Ausbeute fast quantitativ.

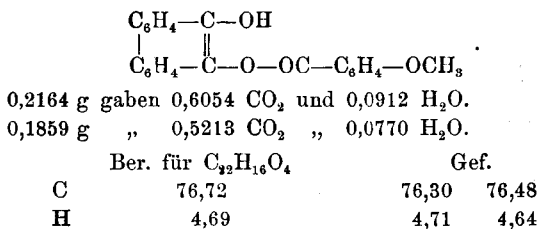
0,1280 g gaben 0,3787 CO<sub>2</sub> und 0,0583 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	81,04	80,65
H	4,54	4,63

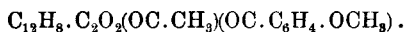
### III. Belichtung von Phenanthrenchinon und Anisaldehyd.

Ende Juni wurde eine Röhre, die 10 g Phenanthrenchinon, 8 g Anisaldehyd und 30 ccm wasserfreies Benzol enthielt, belichtet. Die Lichtwirkung war ganz überraschend. Die rötlichbraune Lösung, in der sich noch ungelöstes Chinon befand, war innerhalb 10 Minuten zu einer breiigen Masse rötlichgelber Krystallnadeln erstarrt; an der Seite, die der Sonne zugekehrt war, zeigte sich bereits eine weiße Krystallschicht. Die Röhre wurde bis in den September belichtet; an ihren Wandungen lagerte dann eine bröcklige Schicht, je nach der Dicke braungelb, rosarot oder weiß. Nach dem Waschen mit Benzol bleiben rötlichweiße lockere Krystallmassen zurück, die von den üblichen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen werden. Aus Benzol, Chloroform, besonders aus Aceton erhält man glänzende weiße Krystallfitter, aus Eisessig violettweiße Nadeln. In Alkohol und in Äther ist die Verbindung schwer, in Ligroin, Petroläther und Xylol fast nicht löslich. Sie schmilzt bei 232° zu

einer hellgelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Der Analyse nach besteht sie aus Anisylphenanthrenhydrochinon



*Phenanthrenhydrochinonacetatanisat,*

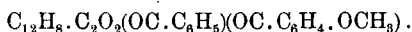


2 g des Phenanthrenhydrochinonanisats wurden mit 10 g Acetylchlorid und 50 ccm wasserfreiem Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff tritt nur langsam ein; nach Verlauf der angegebenen Zeit sieht die Lösung rotweinfarben aus und der Ester hat sich vollständig gelöst. Das daraus gewonnene Acetat ist sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig löslich, schwerer in Alkohol, beinahe unlöslich in Petroläther und in Ligroin. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhält man farblose, schön ausgeprägte, rhombische Tafeln, die an den Ecken abgestumpft sind. Bei 175° zu farbloser Flüssigkeit schmelzend.

0,1366 g gaben 0,3729 CO<sub>2</sub> und 0,0584 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	Gef.
C	74,58	74,45
H	4,71	4,78

*Phenanthrenhydrochinonbenzoatanisat,*



Aus dem Anisester durch 1/2 stündiges Erhitzen mit Benzol und überschüssigem Benzoylchlorid auf 150°. Weiße Nadeln, in Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 193°.

0,2169 g gaben 0,6120 CO<sub>2</sub> und 0,0877 H<sub>2</sub>O.

0,1685 g „ 0,4774 CO<sub>2</sub> „ 0,0680 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	Gef.
C	77,64	76,92 77,27
H	4,52	4,52 4,52

#### IV. Belichtung von Phenanthrenchinon mit Furfurol.

Auf ein Gemisch von Phenanthrenchinon (10 g), Furfurol (6 g) und wasserfreiem Benzol wirkte das Sonnenlicht sehr träge ein. Die gelbrote Flüssigkeit färbt sich nur langsam dunkel; erst nach fünftägiger Belichtung bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwärzlichgraue Schicht, die sich allmählich verdickte; auch an den Wandungen des Rohres setzten sich solche Krusten ab. Nach 53 tägiger Belichtung (Juli, August) mußten sie gewaltsam mit einem Glasstabe von der Röhre getrennt werden. Im Innern dieser Krusten fanden sich sehr feine, filzig verwobene, gelblichweiße Krystallnadeln. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol erhielten wir — allerdings nicht von Phenanthrenchinon zu trennen und in nur geringer Menge — schön ausgebildete prismatische Säulen, rubinrot, luftbeständig, bei 193° schmelzend, ferner orangefarbene Krystalle, gleichfalls bei 193° schmelzend und ihrer Zusammensetzung nach durch Vereinigung gleicher Moleküle Phenanthrenchinon und Furfurol entstanden.

0,1034 g gaben 0,2823 CO<sub>2</sub> und 0,0370 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	74,97	74,43
H	3,99	4,02

Krystallographische Messungen dieses *Monofurfurylphenanthrenhydrochinons* verdanken wir Hrn. Professor Dr. A. Johnson.

Krystallsystem: tetragonal, holoeedr. Habitus.  $a : c = 1 : 0,3111$ ; berechnet aus (110):(111). Beobachtete Formen {110} ∞ P, {111} P.

Gemessen	Berechnet
(110):(110) = 90° 2'	
(110):(111) = 63° 34'	63° 53'
(111):(111) = 36° 13'	36° 42'
(111):(111) = 52° 13'	

Orangefarbig; durchsichtig; Pleochroismus ziemlich schwach,  $\omega$  = rötlichgelb,  $\epsilon$  = grünlichgelb. Doppelbrechung sehr stark und positiv  $\alpha^{\text{Na}} = 1,660$  [aus (111):(11 $\bar{1}$ )].

Von den vielen Belichtungsversuchen, die noch nicht zum Abschluß gekommen sind, möchte ich folgende erwähnen.

1. Aus *Phenanthrenchinon* und *Aceton* setzten sich harzige Krusten ab, woraus wir analysierbare Verbindungen nicht erhalten konnten.

2. Aus *Phenanthrenchinon* und *Chloral* entstand in sehr geringer Menge ein chlorfreier, bei 114—116° schmelzender, in hellgelben Nadeln krystallisierender Körper.

3. Aus *Benzil* und *Benzaldehyd* entstand in einer Röhre Benzoin (Schmelzp. 134°; Schmelzpunkt vom Benzoat 125°), in einer anderen Krystalle, die bei 140° schmolzen und sich dabei in Benzil und Benzaldehyd spalteten; ebenso beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

4. Chloranil wurde durch absol. Alkohol im Sonnenlichte zu Tetrachlorhydrochinon reduziert. (Schmelzp. 230°; Schmelzpunkt vom Diacetat 244—246°.)

Königsberg, Mai 1911.

---

## II. Über photochemische Reaktionen in wäßrigen Lösungen;

von *Alfred Benrath*.

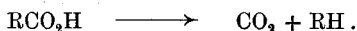
(Eingelaufen am 8. Mai 1911.)

### I. Photolyse organischer Verbindungen.

Über die erstaunliche Wirkung des Quecksilberlichts auf gasförmige organische Substanzen geben die Arbeiten von D. Berthelot und Gaudechon<sup>1)</sup>, Stoklasa und Zdobnický<sup>2)</sup> u. a. Auskunft. Die Reaktionen, die dabei auftreten, finden nur in den pyrochemischen ein Analogon.

In wäßriger Lösung ist die Einwirkung bedeutend geringer. Die ultravioletten Strahlen wirken kräftiger, aber nicht prinzipiell anders als die Strahlen des Sonnenlichts.

Alle Carbonsäuren werden durch das Licht zersetzt nach dem Schema



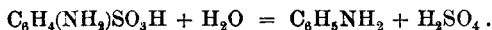
Bei einzelnen, wie den  $\beta$ -Ketosauren, tritt diese Zersetzung auch im Dunkeln beim Kochen der Lösung ein, bei  $\alpha$ -Ketosauren im Sonnenlicht in Glasgefäßen. Die übrigen Säuren werden unter diesen Versuchsbedingungen nur äußerst wenig angegriffen, zersetzen sich aber in der angegebenen Weise, wenn man die Lösung mit fluorescierenden Salzen, z. B. Uransalzen, versetzt.<sup>3)</sup> Ohne Katalysatoren zerfallen endlich alle in Quarzgefäßen, wenn sie den Strahlen der Quecksilberlampe ausgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **150**, 1169, 1327, 1517, 1690 (1910); **151**, 1349 (1911).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 945 (1910).

<sup>3)</sup> Ebelmen, diese Annalen **43**, 294 (1842). Seekamp, ebenda **122**, 113 (1862); **133**, 253 (1865); **278**, 373 (1893). Wisbar, ebenda **262**, 232 (1891).

Analog den Carbonsäuren werden auch die Sulfosäuren zerlegt. Die gegen rein chemische Eingriffe so beständige Sulfanilsäure geht z. B. in wäßriger Lösung vor der Lampe leicht in Schwefelsäure und Anilin über:



Da sich wasserhaltiger Äthyläther bei photochemischen Reaktionen oft wie Alkohol verhält<sup>1)</sup>, so könnte man vermuten, er würde unter Aufnahme von Wasser gespalten. Versuche aber haben diese Annahme nicht bestätigt.

20 ccm Äther wurden mit 100 ccm Wasser von Mai bis Januar im Glasrohr insoliert. Dann wurde die Flüssigkeit destilliert, bis der Siedepunkt auf 100° gestiegen war, das Destillat mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abermals destilliert. Die gesamte Menge der Flüssigkeit ging bei 38° über. Die im Fraktionierkolben zurückbleibenden Tropfen wurden mit Eisessig und Schwefelsäure versetzt, es trat aber kein Geruch nach Essigester auf. Der Äther ist demnach unverändert geblieben.

Ester dagegen werden unter der Einwirkung des Lichtes verseift, während Esterbildung nicht beobachtet werden konnte.

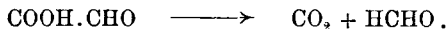
Auch Halogensubstitutionsprodukte, die Ester der Chlorwasserstoffsäure, erleiden im Lichte hydrolytische Spaltung. So liefert *Brombenzol* Bromwasserstoff und Phenol (nachgewiesen durch den Geruch und die Eisenchloridreaktion), *Benzylchlorid* Salzsäure und Benzylalkohol (nachgewiesen durch Oxydation mittelst Eisenchlorids zu Benzaldehyd), *Äthylbromid* Bromwasserstoff und Äthylalkohol.

Ebenso werden die Chloressigsäuren unter Abgabe von Chlorwasserstoff gespalten.

*Monochloressigsäure* liefert Glykolsäure, die bei der Oxydation primär in Glyoxylsäure verwandelt wird,

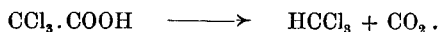
<sup>1)</sup> Vgl. Klinger, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1865 (1886). Ciamician und Silber, ebenda 34, 1530 (1901).

welche wie alle  $\alpha$ -Ketosäuren Kohlendioxyd abspaltet und in Formaldehyd übergeht:



Dichloressigsäure wird zu Glyoxylsäure verseift, die sich in der angegebenen Weise spaltet. Die Prüfung auf Formaldehyd wurde mit Hehners<sup>1)</sup> Eiweißeisenchloridprobe vorgenommen.

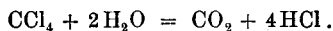
Trichloressigsäure wird nicht, wie man vermuten könnte, zu Oxalsäure verseift, sondern sie zerfällt rasch in ähnlicher Weise wie beim Kochen mit Wasser<sup>2)</sup> und beim Erhitzen mit Basen<sup>3)</sup> in Chloroform und Kohlendioxyd:



Auch beim Belichten in anderen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, zerfällt die Säure in der angegebenen Weise. Belichtet man die trockne Säure in Gegenwart von Luft, so bildet sich aus dem abgespaltenen Chloroform in bekannter Weise Phosgen und Chlorwasserstoff.

Chloroform wird in wäßriger Emulsion oder in wäßrig alkoholischer Lösung zu Ameisensäure verseift, die sekundär weiter zerfällt. Auch in absolutem Alkohol tritt bald die Salzsäurereaktion auf. Es ist also nicht möglich, Chloroform durch Alkohol vor Zersetzung zu schützen. Was man durch den Alkoholzusatz erreicht, ist die Zerstörung des schädlichen Phosgens, das sich bei der Oxydation an der Luft bildet. Die einzige Möglichkeit, Chloroform vor Zersetzung zu schützen, ist also die Aufbewahrung in der Dunkelheit.

Ähnlich wie Chloroform wird auch *Tetrachlorkohlensstoff* verseift. Es bildet sich Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd.



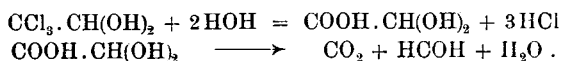
<sup>1)</sup> Vgl. v. Fillinger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 16, 227 (1908). Vorisek, Chem.-Ztg. Rep. 33, 489 (1909).

<sup>2)</sup> Beckurts und Otto, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 589 (1881).

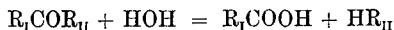
<sup>3)</sup> Stollé, Chem.-Ztg. 34, 1281 (1910).



Auch auf *Chloralhydrat* wirkt Wasser leicht ein. Primär entsteht Chlorwasserstoff und Glyoxylsäure, die zu Formaldehyd und Kohlendioxyd zerfällt.



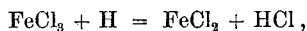
Die hydrolytische Spaltung von Ketonen im Sinne der Gleichung



ist von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden.

## II. Oxydationsreaktionen.

Von biologischem Interesse sind Oxydationsreaktionen, die im Licht unter der Einwirkung von Eisensalzen verlaufen, weil sie gewissen Prozessen entsprechen, die in den Pflanzen vor sich gehen. Die Reaktionen können unter Umständen anders verlaufen, je nachdem man eine wäßrige Lösung von Ferrichlorid oder eine salpetersaure von Ferrinitrat verwendet. Während nämlich Eisenchlorid nur Wasserstoff entziehen kann<sup>2)</sup>:



vermag das Nitrat auch Sauerstoff aus der verdünnten Salpetersäure zu übertragen, die ohne Eisenzusatz nicht merklich oxydiert. *Methylalkohol* z. B. wird durch Ferrichlorid zu Formaldehyd, durch salpetersaure Ferrinitratlösung zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert.

Die Untersuchung der Oxydation einer Anzahl von Pflanzensäuren, die in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung eine Hydroxylgruppe aufweisen, ergab, daß primär  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Ketosäuren gebildet werden, die nachher weiter zerfallen. Wenn man mit größeren Mengen arbeitet, so ist es ratsam, die belichteten Rohre nicht völlig zu ver-

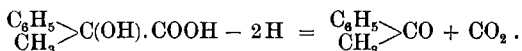
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2415 (1907); **41**, 1071, 1928 (1908); **42**, 1510 (1909).

<sup>2)</sup> Benrath, Journ. pr. Chem. **72**, 220 (1905).

schließen, sondern sie mit einer offenen Kapillare zu versehen, weil sonst der Kohlensäuredruck so groß werden kann, daß beim Öffnen leicht Substanz verspritzt wird.

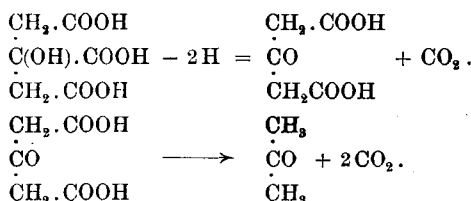
*Milchsäure* zerfällt in Kohlendioxyd und Acetaldehyd, der bei längerem Stehen verharzt. Als Zwischenprodukt muß man Brenztraubensäure annehmen, die, wie durch Versuche festgestellt wurde, als  $\alpha$ -Ketosäure in Kohlensäure und Aldehyd gespalten wird.

$\alpha$ -Phenylmilchsäure liefert in analoger Weise Acetophenon, das sich ölig abscheidet, und vermittelt seines Phenylhydrazons, Schmelzp.  $105^\circ$ , nachgewiesen wurde:



*Mandelsäure* zerfällt rasch in Kohlendioxyd und Benzaldehyd, der sich in Tropfen ausscheidet und leicht durch den Geruch und mittelst seines Phenylhydrazons, Schmelzp.  $152^\circ$ , nachgewiesen werden kann.

*Citronensäure* wird durch Eisenchlorid zu Aceton und Kohlendioxyd oxydiert, während Brom, wie schon Cloëz<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, auch bei monatelang andauernder Belichtung nicht darauf einwirkt. Acetondicarbonsäure, die wohl als Zwischenprodukt angenommen werden kann, war nicht nachzuweisen. Die Reaktionsgleichung dürfte wohl folgende sein:



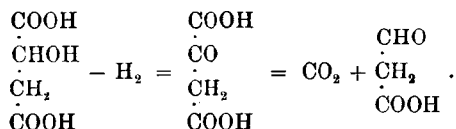
Seekamp<sup>2)</sup> kam auch bei der photochemischen Oxydation von Citronensäure mittelst Uranylnitrats zu

<sup>1)</sup> J. 1861. 370.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 278, 373 (1893).

Aceton, das sich gleichfalls bei den Oxydationsreaktionen bildet, die ohne Einwirkung des Lichtes verlaufen.<sup>1)</sup>

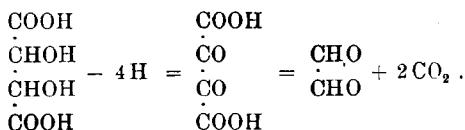
Äpfelsäure geht über in Kohlendioxyd und Acetaldehyd, Zerfallsprodukte, die auch bei der Oxydation mit Braunstein im Dunkeln entstehen.<sup>2)</sup> Als Zwischenprodukte sind Oxyfumarsäure und Formylessigsäure anzunehmen:



Auch diese spaltet Kohlendioxyd ab unter Bildung von Acetaldehyd.

Daß tatsächlich Keto- oder Aldehydosäuren entstehen, ergibt sich aus der Bildung gelbbrauner Phenylhydrazone, die sauren Charakter besaßen, die aber noch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten.

Weinsäure wird von Eisenchlorid zu Kohlendioxyd, Formaldehyd, Glyoxylsäure und Glyoxal oxydiert. Letzteres, das als Phenylhydrazon (Schmelzp. 174°), nachgewiesen wurde, entsteht in geringer Menge im Sinne der Gleichung:

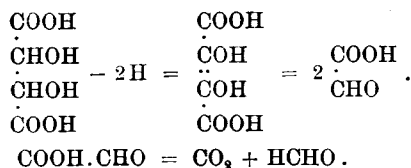


Glyoxal könnte unter Abgabe von Kohlenoxyd in Formaldehyd übergehen, in ähnlicher Weise, wie Acetaldehyd bei der stillen elektrischen Entladung in Kohlenoxyd und Methan zerfällt.<sup>3)</sup> Andererseits könnte folgende Reaktionsgleichung angenommen werden, nach welcher die Entstehung von Formaldehyd erklärt werden soll:

<sup>1)</sup> Péan de St.-Gilles, Compt. rend. 47, 554 (1858). Liebig, diese Annalen 113, 12 (1860).

<sup>2)</sup> Liebig, diese Annalen 113, 14 (1860).

<sup>3)</sup> Löb, Zentralbl. 1906, II, 692.



Die Untersuchungen von Fenton<sup>1)</sup>, der bei der Oxydation von Weinsäure durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalzen Dioxyfumarsäure, und als deren Spaltungsprodukt Glyoxylsäure fand, machen die Entstehung des Formaldehyds auf diesem Wege sehr wahrscheinlich.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid konnte Glyoxylsäure nachgewiesen werden. Sie entsteht auch in großen Mengen bei der photochemischen Oxydation der Weinsäure durch Brom (nachgewiesen als Phenylhydrazon, Schmelzp. 141°), während hierbei anscheinend kein Glyoxal gebildet wird.

Von einigem Interesse für die Pflanzenphysiologie dürfte es sein, daß bei der photochemischen Oxydation der verbreitetsten Pflanzensäuren Aldehyde und Ketone entstehen, die sich zu Photosynthesen<sup>2)</sup> besonders eignen, und die als Bausteine der Kohlehydrate und der Terpene angesehen werden können. Damit wäre eine chemische Erklärung dafür gegeben, daß saure Früchte in dem Maße, als sie Säure verlieren, süß und aromatisch werden, und daß dieser Prozeß um so stärker vor sich geht, je lichtreicher das Jahr ist. Die Möglichkeit einer photochemischen Synthese der Kohlehydrate aus Formaldehyd ist durch die Arbeiten von Löb<sup>3)</sup>, Berthelot

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 65, 899 (1894).

<sup>2)</sup> Vgl. Klinger, diese Annalen 249, 137 (1888). Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1340 (1891); 31, 1215 (1898). Ciamician u. Silber, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1176, 3813 (1905); 39, 3942 (1906); 42, 1386 (1909). Benrath, Journ. pr. Chem. 73, 383 (1906). Paternò, Gazz. chim. 39, I, 237, 341 (1909).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 34, 1331 (1910).

und Gaudechon<sup>1)</sup>, Stoklasa und Zdobnický<sup>2)</sup> sicher gestellt.

Bei der Ausführung der Oxydationsversuche hat mich Herr A. Roerich unterstützt, in dessen Dissertation die analytischen Belege publiziert werden sollen.

### III. Bestimmung der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen.

Die Quecksilberlampe, die ein an chemisch wirkenden Strahlen reiches Licht von nahezu konstanter Intensität ausstrahlt, ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Bestimmung der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen geworden. Wenn es angängig ist, wird man die Menge der umgesetzten Substanz maßanalytisch bestimmen, wie ich es tat, als ich die Reduktion von Eisenchlorid und von Brom durch Weinsäure untersuchte.<sup>3)</sup> Wenn diese Methode versagt, wie es bei der Oxydation von Alkohol durch Eisenchlorid der Fall ist<sup>4)</sup>, muß man andere Bestimmungsarten zu Hilfe nehmen. Ich stellte beispielsweise die Zeit fest, nach welcher Lösungen, die verschiedene Mengen von Eisenchlorid enthielten, farblos geworden waren. Eine allgemeine Methode, die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Dichteänderung des Systems zu ermitteln<sup>5)</sup>, habe ich auch bei der Untersuchung dieser Reaktion angewandt. Ich wies aber darauf hin, daß diese Methode nur dann brauchbar ist, wenn keine Substanz gasförmig aus dem System entweicht. Außer den genannten könnte man elektrische Methoden heranziehen, weil bei allen Reaktionen, die ich untersuchte, Elektrolyte umgesetzt werden. Von der Bestimmung elektromotorischer Kräfte war nicht viel zu hoffen, da diese als Funktionen der Ionenkonzentration eines Elektro-

---

<sup>1)</sup> a. a. O.

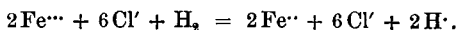
<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **73**, 1 (1910).

<sup>4)</sup> Journ. pr. Chem. **80**, 283 (1899).

<sup>5)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **67**, 4 (1909).

lyten keine einfachen Resultate zu liefern versprochen. Nur bei sehr großen Verdünnungen ändert sich die Ionenkonzentration der Elektrolytkonzentration, also bei reinen Lichtreaktionen der Zeit proportional. Eine Anzahl von Versuchen, die hier wiederzugeben zwecklos wäre, hat ergeben, daß die logarithmische Formel bei großen Verdünnungen brauchbare Werte liefert, während sie bei höheren Konzentrationen versagt. Bessere Resultate ließen sich von der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erwarten, deren Verwendbarkeit schon von Dittrich<sup>1)</sup> angedeutet worden ist. Man kann voraussehen, daß in nicht allzu konzentrierten Lösungen die Leitfähigkeit sich der Zusammensetzung des Systems nahezu proportional ändert, da an die Stelle eines verschwindenden Ions ein oder mehrere andere Ionen treten, wie es bei der Reduktion des Eisenchlorids der Fall ist:



Auch wenn in einem anfangs nicht leitenden System ein Elektrolyt gebildet wird, nimmt bis zu etwa 0,3-normaler Konzentration die Leitfähigkeit der Menge des Elektrolyten proportional zu. Ein Beispiel hierfür ist die Verseifung von Alkylhalogeniden:



Um zu prüfen, ob bei dem Austausch eines Ions durch ein anderes die Leitfähigkeit sich proportional der Ionenkonzentration ändert, ersetzte ich in einer Lösung von Chlorkalium wechselnde Mengen dieses Salzes durch äquivalente Mengen von Chlorwasserstoff und bestimmte die Änderung der Leitfähigkeit, die dadurch hervorgerufen wurde. Ein Versuch wurde mit Normallösungen, der andere mit  $\frac{1}{10}$ -Normallösungen angestellt. Die Resultate sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. Darin bedeutet  $c$  die Anzahl Kubikzentimeter der Salzsäurelösung, die sich in 100 ccm der Mischung befinden,  $\lambda$  die spezifische Leitfähigkeit der Mischung,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 29, 461 (1899).

$\Delta$  die Differenz, die die Leitfähigkeit der Mischung gegen die der reinen Chlorkaliumlösung aufweist,  $\Delta/c$  die aus diesen Werten berechnete Leitfähigkeitszunahme pro Kubikzentimeter Salzsäurelösung.

Tabelle I.  
 $n_{\frac{1}{1}}\text{-HCl und KCl.}$

$c$	$\lambda$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^4$	$c$	$\lambda$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^4$
0	0,1118	—	—	60	0,2403	0,1285	21,4
4	0,1198	0,0080	20,0	64	0,2476	0,1358	21,2
8	0,1283	0,0165	20,6	68	0,2549	0,1431	21,0
12	0,1376	0,0258	21,5	72	0,2637	0,1519	21,1
16	0,1465	0,0347	21,7	76	0,2717	0,1599	21,0
20	0,1567	0,0449	22,5	80	0,2783	0,1665	20,8
24	0,1636	0,0518	21,6	84	0,2869	0,1751	20,8
28	0,1733	0,0615	21,9	88	0,2945	0,1827	20,8
32	0,1820	0,0702	21,9	92	0,3023	0,1905	20,7
36	0,1900	0,0782	21,7	96	0,3102	0,1984	20,4
40	0,1975	0,0857	21,4	100	0,3158	0,2040	20,4
50	0,2204	0,1086	21,7	Mittel 21,2			
± 0,6							

Der mittlere Fehler beträgt also etwa 3 Proz., der größte etwa 6 Proz. des Mittelwertes.

Tabelle II.  
 $n_{\frac{1}{10}}\text{-HCl und KCl.}$

$c$	$\lambda$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^5$	$c$	$\lambda$	$\Delta$	$\Delta/c \cdot 10^5$
0	0,01289	—	—	60	0,02738	0,01449	24,1
4	0,01386	0,00097	24,3	64	0,02779	0,01490	23,3
8	0,01475	0,00186	23,3	68	0,02920	0,01631	24,0
12	0,01575	0,00286	23,8	72	0,03018	0,01729	24,0
16	0,01681	0,00392	24,5	76	0,03138	0,01849	24,3
20	0,01779	0,00490	24,5	80	0,03228	0,01939	24,2
24	0,01860	0,00571	23,8	84	0,03322	0,02033	24,3
28	0,01879	0,00683	22,8	88	0,03398	0,02109	23,9
32	0,02076	0,00787	24,6	92	0,03517	0,02228	24,2
36	0,02161	0,00872	24,2	96	0,03635	0,02346	24,5
40	0,02245	0,00956	23,9	100	0,03749	0,02460	24,6
50	0,02483	0,01194	23,9	Mittel 24,0			
± 0,15							

Der mittlere Fehler beträgt also 0,6 Proz, der größte 5 Proz. des Mittelwertes.

Die Geschwindigkeit von Reaktionen, bei denen kein flüchtiger Elektrolyt entsteht, kann man also mit großer Annäherung aus der Änderung der Leitfähigkeit ermitteln, wenn man die Anfangskonzentration kleiner als normal wählt.

Die *Reduktion von Eisenchlorid durch Äthylalkohol* wurde mit Hilfe dieser Methode untersucht. Je 20 ccm einer Lösung von 3,2 g  $\text{FeCl}_3$  in 100 ccm 96 prozentigen Alkohols wurden in Glasröhrchen in der gewöhnlichen Weise belichtet. In Tabelle III bedeutet  $t$  die Anzahl der Minuten, die bei der entsprechenden Bestimmung seit Beginn der Belichtung verflossen sind,  $\lambda$  die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen,  $\Delta$  die Zunahme der Leitfähigkeit seit dem Beginn der Belichtung und  $\Delta/t$  die Zunahme der Leitfähigkeit pro Minute, die als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden kann.

Tabelle III.

$t$	$\lambda \cdot 10^5$	$\Delta \cdot 10^5$	$\Delta/t \cdot 10^7$
0	311,1	—	—
95	324,7	13,6	14,3
180	339,1	28,0	15,5
320	370,5	59,4	18,5
380	380,6	69,5	18,3
475	395,5	84,4	17,8
610	425,6	114,5	18,7
720	447,6	136,5	18,9

In Übereinstimmung mit den früher nach anderen Methoden gefundenen Resultaten steigt der Wert von  $\Delta/t$  anfangs stark an und bleibt dann konstant.

Als reine Lichtreaktion ist auch die *Verseifung von Chloroform* in wäßriger Lösung (siehe S. 224) anzusprechen. Tabelle IV gibt die Resultate einer Versuchsreihe, die mit



einer Lösung von 5 g Chloroform in einem Gemisch von 50 g Wasser und 50 g Alkohol ausgeführt wurde. Je 10 ccm dieser Lösung wurden in Quarzröhrchen belichtet. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle III. Außerdem bedeutet  $\Delta_1$  die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ( $\Delta/t \cdot 10^5$ ), und  $\Delta_1/t$  die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit pro Minute.

Tabelle IV.

$t$	$\lambda \cdot 10^5$	$\Delta \cdot 10^5$	$\Delta/t \cdot 10^5$	$\Delta_1$	$\Delta_1/t \cdot 10^2$
0	40	—	—	—	—
45	414	374	8,3	—	—
80	798	758	9,5	1,2	3,4
110	1177	1137	10,3	2,0	3,1
160	2068	2028	12,6	4,3	3,7
290	5110	5070	17,5	9,2	3,7
360	7060	7020	19,4	11,1	3,5
405	8501	8461	20,8	12,5	3,5
460	9670	9630	20,9	12,6	3,1

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also nicht konstant, sondern sie nimmt proportional der Zeit, also auch der Konzentrationsänderung, zu, wie aus der letzten Kolumne hervorgeht. Die einfachste Erklärung für dieses Verhalten liefert die Annahme, daß die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure als Katalysator wirkt, und daß ihre katalytische Wirkung ihrer Konzentration proportional wächst.

Die *Verseifung von Methylacetat* ohne Zusatz eines Katalysators geht im Licht zwar sehr langsam, aber doch deutlich als reine Lichtreaktion vor sich. In Tabelle V bedeutet  $t$  die Zeit in Stunden,  $v$  die Anzahl von Kubikzentimetern einer  $\frac{n}{20}$ -Alkalilösung, die bei der Titration von 10 ccm des in Quarzröhrchen belichteten Reaktionsgemisches verbraucht wurden,  $v/t$  die Anzahl der Kubikzentimeter Alkalilösung, die nach Verlauf je einer Stunde nötig waren.

Tabelle V.

$t$ (Stunden)	$v$	$v/t$
0	0	0
5,75	0,70	0,122
6,75	0,90	0,133
8,2	1,10	0,134
10,25	1,35	0,132
24	2,55	0,106
29	3,50	0,120

Auch die *Verseifung von Monochloressigsäure* verläuft als reine Lichtreaktion, und zwar derart, daß die freierwerdende Salzsäure den Prozeß nicht beschleunigt. Die gewöhnliche Erscheinung, daß die Geschwindigkeit anfänglich steigt, dann aber konstant bleibt, ist auch hier deutlich zu beobachten. Eine etwa  $\frac{6}{10}$ -normale Lösung wurde untersucht.

Tabelle VI.

$t$	$\lambda \cdot 10^5$	$\Delta \cdot 10^5$	$\Delta/t \cdot 10^7$
0	1135	—	—
38	1154	17	45
63	1168	31	49
90	1189	52	58
120	1203	66	55
255	1314	177	69
285	1325	188	66
315	1346	209	66
345	1369	232	67

Da diese Reaktion rasch und ohne Störungen verläuft, so kann man mit ihrer Hilfe feststellen, *in welchem Grade Lösungsmittel* die chemisch wirksamen *Strahlen* der Lampe *absorbieren*. Zu diesem Zweck wurde ein enger Quarzzylinder mit einem weiteren Quarzmantel umgeben, und der Zwischenraum mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt. In das innere Rohr wurde eine bestimmte Menge der Säurelösung von bekannter Leitfähigkeit hineingebracht, und das Ganze unter fortwährendem

Rotieren vor der Lampe 2 Stunden lang belichtet. Aus der Zunahme der Leitfähigkeit wurde die relative Durchlässigkeit der in dem Mantel befindlichen Flüssigkeit berechnet, wobei diejenige des Wassers gleich 100 angesetzt wurde. Tabelle VII gibt die vorläufig erhaltenen Ergebnisse dieser Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß Kohlenwasserstoffe und Ester nahezu alle wirksamen Strahlen absorbieren, während hydroxylhaltige Substanzen in hohem Grade durchlässig sind. Die Durchlässigkeit der Alkohole sinkt mit steigendem Molekulargewicht und steigt mit wachsender Anzahl der Hydroxylgruppen.

Tabelle VII.

Wasser . . . . .	100	Methylalkohol . . . .	94
Benzol . . . . .	3	Äthylalkohol . . . .	93
Toluol . . . . .	3	Isopropylalkohol . . .	27
Methylacetat . . . .	5	Isobutylalkohol . . .	20
Äthylacetat . . . . .	8	Isoamylalkohol . . . .	14
Essigsäure . . . . .	31	Glycerin . . . . .	56

Da Wasser für die wirksamen Strahlen äußerst durchlässig ist, so kann man in einem Apparat mit Quarzmantel, der von Wasser von bekannter Temperatur durchflossen wird, den Temperaturkoeffizienten der Reaktionen bequem bestimmen. Die vorläufigen Versuche haben ergeben, daß derselbe, wie man vermuten konnte, sehr klein ist. Genauere Daten sollen später veröffentlicht werden.

---

(Geschlossen den 25. Juni 1911.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

---

# Über das Verhalten gemischter Kohlensäureester beim Erhitzen;

von *Alfred Einhorn* und *Leo Rothlauf*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie  
der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 13. Mai 1911.)

Die gemischten Kohlensäureester, welche sich von Phenolen und aliphatischen Alkoholen ableiten, spalten, wie der eine von uns schon vor einiger Zeit mitteilte<sup>1)</sup>, beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und gehen in die alkylierten Phenole über. Dabei ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Grade von der Natur des Alkyls abhängig, sie ist gering bei gewöhnlichen und relativ groß bei durch basische Gruppen substituierten Alkylen.

Das mag auch der Grund sein, weshalb diese Reaktion nicht schon früher in ihrer Allgemeinheit erkannt worden ist, trotzdem die gemischten Kohlensäureester schon so häufig Gegenstand chemischer Forschung gewesen sind.

Überblickt man die einschlägige Literatur, so wird man gewahr, daß in einigen vereinzelt Fällen, namentlich beim Resorcin, diesbezügliche Beobachtungen jedoch schon vorliegen. Als Georg Bender<sup>2)</sup> den Resorcin-dikohlensäurediäthylester durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf ein Gemisch von Resorcin und gepulvertem Ätzkali darstellen wollte, wobei eine sehr lebhafte Reaktion stattfindet, die durch Erwärmen zu Ende geführt wurde, entwich schon während der Reaktion die gesamte Kohlensäure des Chlorkohlensäureesters und E. Custer, der die Trennung der entstandenen Produkte

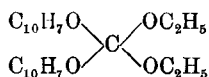
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2237 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 696 (1880).

durch fraktionierte Destillation übernommen hatte, gibt an, daß sich im wesentlichen der Mono- und Diäthyläther des Resorcins gebildet habe, ohne hierfür jedoch irgend einen Beweis beizubringen.

Wallach<sup>1)</sup> versuchte den Resorcindikohlensäurediäthylester darzustellen, indem er Chlorkohlensäureester auf das Natriumsalz des Resorcins sowohl in alkoholischer Lösung als in Gegenwart von Äther einwirken ließ und erhielt als Reaktionsprodukt eine Verbindung vom Siedepunkt 298—302°, welche bei der Analyse jedoch etwa 1 Proz. Kohlenstoff mehr ergab, als der Resorcindikohlensäurediäthylester erfordert. Dieser hatte also schon teilweise Kohlensäure verloren und Wallach gibt an, daß er sie bei andauerndem Kochen vollständig abspaltet und in Resorcinmonoäthyläther übergeht, der 69,5 Proz. C und 7,2 Proz. H enthält, während aber 68,3 Proz. C und 7,6 Proz. H gefunden wurden. Auch aus den Dikohlensäurediäthylestern des Hydrochinons und Orcins hat Wallach bei anhaltendem Kochen CO<sub>2</sub>-ärmere Produkte dargestellt, deren Reinigung zwar nicht gelang, die er aber trotzdem für verunreinigte Monoalkyläther des Hydrochinons und Orcins hielt.

Bender<sup>2)</sup> hat versucht aus chlorkohlensaurem Äthyl,  $\beta$ -Naphthol und gepulvertem Ätzkali in der Wärme den Naphtholkohlensäureäthylester darzustellen und behauptet, daß sich derselbe zwar bildet, aber unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> in den Dinaphthylidiäthylorthokohlensäureäther



übergeht, den er als weiße, talgartige, amorphe Masse ohne bestimmten Schmelzpunkt beschreibt.

Wir halten diese Substanz, namentlich nach den Erfahrungen, welche wir beim Studium des  $\beta$ -Naphthol-

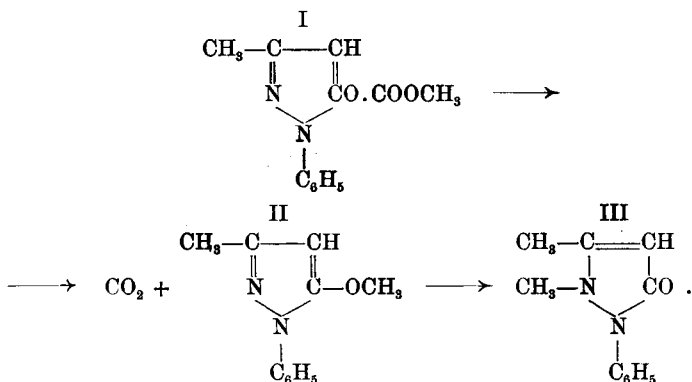
<sup>1)</sup> Diese Annalen **226**, 84 (1884).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 697 (1880).

kohlensäuremethylesters gemacht haben, die weiter unten besprochen werden, nicht für einheitlich, sondern für ein Gemenge von  $\beta$ -Naphtholkohlensäureäthylester und  $\beta$ -Naphtholäthyläther.

Himmelbauer<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon studiert und dabei Beobachtungen gemacht, welche in der Folge Stolz<sup>2)</sup> erst richtig gedeutet hat.

Danach reagiert das in Natronlauge gelöste Pyrazolon beim Schütteln mit  $\text{ClCOOCH}_3$  als Oxy-pyrazol und die entstandene Carboxymethylverbindung der Formel I spaltet beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und geht zunächst in 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol II über, daß sich schließlich unter abermaliger Wanderung von Methyl in Antipyrin umlagert.



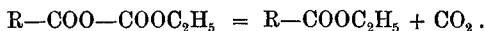
Es sind namentlich in den letzten Jahren wiederholt Beobachtungen gemacht worden, welche der durch Erhitzen bewirkten sprunghaften Wanderung der Alkyle der Phenolkohlensäureester an den Phenolsauerstoff unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure an die Seite zu stellen sind. Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, führen wir aus der uns bekannten Literatur die folgenden Beispiele an.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 54, 186 (1896).

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 55, 148 (1897).

Robert und Wilhelm Otto<sup>1)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf die alkoholische Lösung der Natronsalze organischer Säuren wie Ameisensäure, Benzolsulfinsäure und Benzoesäure usw., wobei gelinde Erwärmung stattfindet, die Ester dieser Säuren und aus dem Natriumsalz der letzteren auch Benzoesäureanhydrid.

Hierbei treten, wie schon von den erwähnten Forschern angenommen wurde, als Zwischenprodukte die gemischten Anhydride der Säuren mit der Äthylkohlen-säure  $R-COO-COOC_2H_5$  auf, welche unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen in  $CO_2$  und die Ester der Säuren zerfallen.



Die Reindarstellung der Zwischenprodukte ist in dem D.R.P. 117267 der Firma Knoll & Co. in Ludwigs-hafen<sup>2)</sup> beschrieben worden, sie gelingt bei Einwirkung der Chlorkohlensäureester auf die Lösung der organischen Säuren in indifferenten Lösungsmitteln in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin. Auf diese Weise wurde z. B. der Zimtsäurekohlen-säureäthylester erhalten, welcher schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur  $CO_2$  abspaltet; andere dieser gemischten Anhydride, wie der Valerian-säurekohlen-säureäthylester und der Benzoesäurekohlen-säureäthylester hingegen sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Einhorn<sup>3)</sup> hat jedoch nachgewiesen, daß letzterer beim Kochen unter Abspaltung von  $CO_2$  und wahrscheinlich Äthylcarbonat in Benzoesäureäthylester und Benzoesäureanhydrid zerfällt.

J. Herzog<sup>4)</sup> erhielt bei der Einwirkung des Additions- produktes von Diphenylharnstoffchlorid mit Pyridin auf

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1516 (1888); Arch. d. Pharm. **228**, 500 (1890). Vgl. auch J. Herzog, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2557 (1909) und Einhorn, ebenda 2772.

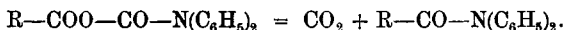
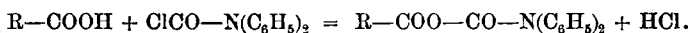
<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie VI, 146.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2773 (1909).

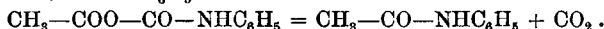
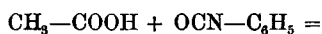
<sup>4)</sup> Zentralbl. **1910**, I, 351.



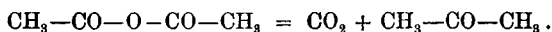
die wäßrige Lösung der Salze aromatischer Säuren gemischte Anhydride dieser Säuren und Diphenylcarbaminsäure  $R-COO-OC-N(C_6H_5)_2$  und mit Hancu<sup>1)</sup> beim Erwärmen der Säuren mit Diphenylharnstoffchlorid in Pyridinlösung unter Abspaltung von  $CO_2$  die diphenylierten Säureamide gemäß folgender Gleichung:



Dieckmann und Breest<sup>2)</sup> gelangten bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Essigsäure und Phenylessigsäure zu Additionsprodukten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von  $CO_2$  in die Säureanilide übergehen, z. B.:



Mailhe<sup>3)</sup> hat aus den Säureanhydriden der Fettreihe beim Erhitzen mit Katalysatoren Ketone hergestellt und z. B. aus Essigsäureanhydrid beim Erhitzen mit Zinkstaub, Cadmium, Kupfer oder Eisen auf  $300^\circ$  unter Abspaltung von  $CO_2$  Aceton erhalten.



Senderens<sup>4)</sup> erreichte das gleiche Ziel, als er Essigsäure mit geglühter Tonerde auf  $300-380^\circ$  erhitzte, wobei Essigsäureanhydrid als Zwischenprodukt entsteht.

Kürzlich hat auch Bamberger<sup>5)</sup> einige Beobachtungen über die Entstehung von Aceton beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid auf etwa  $300^\circ$  mitgeteilt.

Thiele und Dent<sup>6)</sup> erhielten aus dem Chlorkohlensäure, benzyl- und -p-nitrobenzyl-ester beim Erhitzen unter Abspaltung von  $CO_2$  Benzylchlorid bzw. p-Nitrobenzyl-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 636 (1908).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3013 (1906).

<sup>3)</sup> Zentralbl. 1909, II, 1317.

<sup>4)</sup> Zentralbl. 1909, I, 1855.

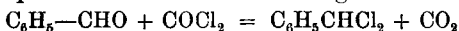
<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3517 (1910).

<sup>6)</sup> Diese Annalen 302, 257 (1898).

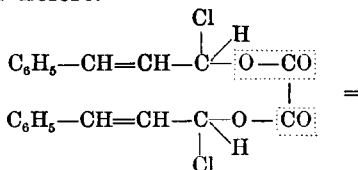
chlorid, und Fritz Hofmann<sup>1)</sup> hat das Chlorocarbonat des Benzylalkohols mit Pyridin in gleicher Weise zerlegt.

Nach dem D.R.P. 203849 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld<sup>2)</sup> geht das Santalolkohlensäurechlorid bei der Destillation unter Verlust von CO<sub>2</sub> vollständig in Santalylechlorid über, und nach F. Hofmann gibt Phosgen mit Amylenhydrat in Anwesenheit gewisser tertiärer Basen als Zwischenprodukt ein Chlorocarbonat, das durch die Base in CO<sub>2</sub> und Dimethyläthylcarbinolchlorid gespalten wird.

Hier sei auch die Beobachtung Kempfs<sup>3)</sup> angeführt, daß Aldehyde mit Phosgen unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> in die entsprechenden Chloride übergehen



und aus einer einschlägigen Arbeit Staudingers<sup>4)</sup> schließlich sei noch erwähnt, daß das Anlagerungsprodukt von Oxalylechlorid an Zimtaldehyd beim Erhitzen CO und CO<sub>2</sub> abspaltet und Zimtaldehyd und Cinnamendichlormethan liefert:



Die Reaktion, welche von den Phenolkohlensäurealkylestern zu den alkylierten Phenolen führt, haben wir, wie schon erwähnt, an neutralen und basischen Estern geprüft und dabei folgende Resultate erhalten.

Zunächst wurden der Guajacolkohlensäure-methyl- und -äthylester untersucht und gefunden, daß ersterer bei 24 stündigem Erhitzen zum Sieden etwa 79 Proz. Di-

<sup>1)</sup> Zentralbl. 1908, II, 1492.

<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabrik. IX, 918.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 1, 412 (1870). Vgl. auch F. Hofmann, Zentralbl. 1908, II, 1422.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3966 (1909).

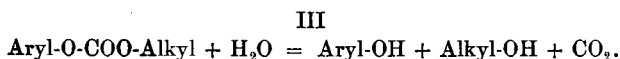
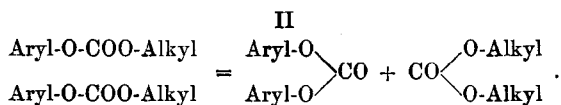
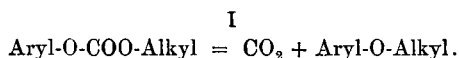
methylobrenzcatechin und infolge einer Nebenreaktion 1,3 Proz. Guajacolcarbonat liefert. Letzterer nach 7 tägigem Kochen hingegen nur 37,7 Proz. Guajacoläthyläther, aber 33 Proz. Guajacolcarbonat. In beiden Fällen wird auch Guajacol regeneriert.

Der Resorcindikohlensäurediäthylester, welcher sich nach der Pyridinmethode völlig rein darstellen läßt und selbst im Vakuum nicht destilliert werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, liefert nach 28 stündigem Sieden 16 Proz. Resorcinmono- und 28 Proz. Resorcindiäthyläther.

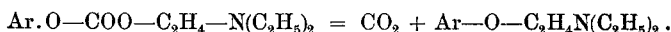
Der Resorcinmonokohlensäureäthylester wurde vermittelst Pyridin als krystallisierende Verbindung erhalten und ergab nach 7 stündigem Kochen 43 Proz. Resorcinmonoäthyläther und 11,5 Proz. Resorcin. Aus beiden Resorcinkohlensäureestern wurden außerdem schmierige Nebenprodukte erhalten, welche wahrscheinlich zum großen Teil aus Resorcincarbonat bestehen. Erhitzt man den  $\beta$ -Naphtholkohlensäuremethylester 46 $\frac{1}{2}$  Stunden zum Sieden, so erhält man 57,2 Proz.  $\beta$ -Naphtholmethyläther, 28,2 Proz.  $\beta$ -Naphthol und 13,8 Proz. Naphtholcarbonat.

Außer den angeführten Reaktionsprodukten haben wir in fast allen Fällen noch die Entstehung von Alkylcarbonaten und freien Alkoholen konstatiert.

Hieraus ergibt sich, daß neben der Hauptreaktion I noch zwei Nebenreaktionen stattfinden, indem die Phenolkohlensäurealkylester entsprechend Gleichung II in die Phenolcarbonate und Dialkylcarbonate zerfallen und gemäß Gleichung III unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> hydrolytisch in die Phenole und Alkohole gespalten werden.

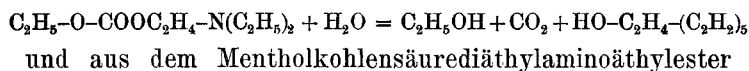
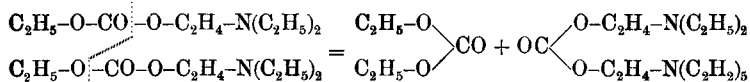


Im Gegensatz zu den besprochenen neutralen Phenolkohlensäurealkylestern verlieren die entsprechenden basischen Ester, welche wir durch Einwirkung von Diäthylaminoäthanol auf die Chlorkohlensäureester der Phenole dargestellt haben, schon bei ein- höchstens zweimaliger Destillation im Vakuum die Kohlensäure vollständig und gehen restlos in die Diäthylaminoäthylphenole über; so konnten wir die Carboxydiäthylaminoäthylester des Guajacols, Thymols,  $\beta$ -Naphthols und Salicylsäureäthylesters glatt in Diäthylaminoäthyl-Guajacol, -Thymol, - $\beta$ -Naphthol und -Salicylsäureäthylester überführen, und nur bei der Destillation des Carboxydiäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylesters betrug die Menge des erhaltenen Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylesters nur etwa 64 Proz. der Theorie.



Die leichte Spaltbarkeit der gemischten Carbonate aus Phenolen und Alkaminen gab Veranlassung, die Untersuchung auch auf gemischte Carbonate aus aliphatischen und hydroaromatischen Alkoholen und Alkaminen auszudehnen. Wir stellten durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Diäthylaminoäthanol den Diäthylaminokohlensäureäthylester und aus Mentholkohlen-säurechlorid und dem Alkamin den Mentholkohlen-säurediäthylaminoäthylester her.

In der Tat zersetzen sich auch diese Ester bei mehrstündigem Kochen unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ , aber nicht im Sinne der Gleichung I, sondern nach II und III. Aus dem Diäthylaminokohlensäurediäthylester erhielten wir neben Diäthylaminoäthanol und Alkohol Diäthyl- und Bis-diäthylaminoäthylcarbonat,

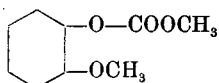


die Carbonate des Menthols und Diäthylaminoäthanol neben Menthol und Diäthylaminoäthanol.

Zur Ergänzung dieser Untersuchungen erübrigt es noch, systematische Versuche über das Verhalten der gewöhnlichen Kohlensäureester der aliphatischen und aromatischen Reihe bei längerem Erhitzen anzustellen. Wallach<sup>1)</sup> hat schon gezeigt, daß der Dikohlensäurediäthylester des Glykols beim Kochen in Äthylcarbonat und Äthylencarbonat zerfällt, und Fritz Hofmann<sup>2)</sup> gibt an, daß das Diäthylcarbonat durch starkes Erhitzen unter Druck mit wasserfreiem Eisenchlorid in CO<sub>2</sub> und Äther zerlegt wird.

### Experimenteller Teil.

#### *Guajacol Kohlensäuremethylester,*



Zu einer gut gekühlten Lösung von 20 g Guajacol in 60 g Pyridin tropft man unter Turbinieren 16 g Chlorkohlensäuremethylester, trägt die Flüssigkeit nach 24 Stunden in mit Eis versetzte konz. Salzsäure ein, äthert aus, wäscht die Lösung mit Salzsäure und dann zur Entfernung überschüssigen Guajacols mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum, wobei der schon bekannte Guajacol Kohlensäuremethylester unter 16 mm Druck bei 132—134° als aromatisch riechende ölige Flüssigkeit übergeht. Die Ausbeute beträgt 15,9 g entsprechend 54,2 Proz. der Theorie.

12,5 g Guajacol Kohlensäuremethylester wurden in einem Kölbchen mit langem Ansatzrohr, in dem ein Thermometer hing, 24 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die Temperatur, die rasch auf 234° stieg, sich schließ-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 226, 83 (1884).

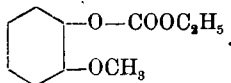
<sup>2)</sup> Zentralbl. 1908, II, 1422.

lich konstant auf  $218^{\circ}$  einstellte; dann nahmen wir die Reaktionsmasse in Äther auf und schüttelten mit verdünnter Natronlauge aus.

Dem alkalischen Auszug ließ sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Aussalzen mit Kochsalz durch Äther 0,9 g Guajacol entziehen, das beim Abkühlen fest wurde, bei  $32^{\circ}$  schmolz und die smaragdgrüne Eisenchloridreaktion gab.

Die mit Natronlauge behandelte Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand fraktioniert destilliert. Hierbei ging bis  $100^{\circ}$  0,2 g einer Flüssigkeit über, die wahrscheinlich Methylalkohol und Kohlensäuredimethyläther (Siedep.  $90,6^{\circ}$ ) enthielt. Von  $100\text{--}175^{\circ}$  destillierten nur 0,4 g und dann stieg die Temperatur schnell auf  $205\text{--}207^{\circ}$ , wobei 6 g *Dimethylbrenzcatechin* übergingen, das beim Abkühlen erstarrte und dessen Siedepunkt von Morasse<sup>1)</sup> zu  $205\text{--}206^{\circ}$  angegeben wird. Bei  $256^{\circ}$  destillierten noch 3,4 g unzersetzt gebliebener Guajacolkohlensäuremethylester über, und als Rückstand hinterblieb im Destillationskolben eine rote schmierige Masse, aus der sich mit Sprit 0,1 g Guajacolcarbonat vom Schmelzp.  $86^{\circ}$  isolieren ließ.

*Guajacolkohlensäureäthylester,*



Denselben haben wir durch Zutropfen von 28 g Chlorkohlensäureäthylester zu einer Lösung von 30 g Guajacol in 90 g Pyridin genau so wie den entsprechenden Methylester hergestellt. Wir fanden den Siedepunkt  $265^{\circ}$ , während von Heyden im D. R. P. 60716<sup>2)</sup> ihn zu  $265\text{--}270^{\circ}$  angibt.

26,6 g des Esters wurden 7 Tage unter Rückfluß

<sup>1)</sup> Diese Annalen 152, 74 (1869).

<sup>2)</sup> Friedländer III, 852.

gekocht, wobei die Temperatur allmählich auf 219° sank. Die dann in Äther gelöste Reaktionsmasse schüttelten wir mit verdünnter Natronlauge durch und konnten daraus beim Ansäuern mit Äther 3,1 g reines Guajacol gewinnen.

Die vom Guajacol befreite Ätherlösung wurde eingedunstet und der Rückstand destilliert, wobei von 100 bis 241° 9,2 g Öl übergingen, während im Kolben Guajacolcarbonat zurückblieb. Dasselbe erstarrte beim Digerieren mit Äther und lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 3,5 g reines Produkt vom Schmelzp. 86°.

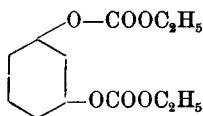
Aus dem Öl konnte bei wiederholter fraktionierter Destillation 4 g reines Äthylguajacol vom Siedep. 207 bis 209° herausdestilliert werden.

0,4049 g gaben 1,0518 CO<sub>2</sub> und 0,2794 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef
C	71,05	70,84
H	7,89	7,66

Da Tiemann und Koppe<sup>1)</sup> den Siedepunkt des Äthylguajacols zu 213° angeben, haben wir dasselbe nach ihrer Vorschrift aus Guajacol und Ätzkali in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl dargestellt und den Siedepunkt genau bei 207—209°, wie bei dem aus Guajacolkohlensäureäthylester gewonnenen Präparat gefunden.

*Resorcindikohlensäurediäthylester,*



Fügt man 10 g Chlorkohlensäureäthylester zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g Resorcin in 25 g Pyridin und verarbeitet nach 24stündigem Stehen die Reaktionsmasse auf die bei den Guajacolkohlensäureestern beschriebene Weise, jedoch mit dem Unterschied, daß man aus der schließlich resultierenden ätherischen Lösung

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2017 (1881).

den Äther nicht durch Erwärmen, sondern bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abdunstet, so erhält man 5,4 g reinen Resorcindikohlensäurediäthylester als farbloses Öl.

0,2604 g, nicht destilliert, gaben 0,5385 CO<sub>2</sub> und 0,1296 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	56,69	56,40
H	5,51	5,56

Der Resorcindikohlensäurediäthylester zersetzt sich bei der Destillation zum Teil schnell; wir fanden den Siedepunkt bei 270—288°, während ihn Wallach für das aus dem Resorcinnatrium hergestellte Präparat bei 298—302° angibt.

Unter 19 mm Druck geht der Ester vollständig zwischen 174—176° über und ist, wie die Analyse zeigt, schon stark zersetzt.

0,3698 g, bei 19 mm Druck destilliert, gaben 0,8064 CO<sub>2</sub> und 0,2047 H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 59,47                      H 6,19

16 g Resorcindikohlensäurediäthylester wurden 28 Stunden gekocht, wobei die Temperatur schließlich bei 238° konstant blieb. Als wir die Reaktionsmasse dann mit Äther in der Wärme digerierten, hinterblieben 6 g eines noch schmierigen, in allen organischen Solvenzien so gut wie unlöslichen Produktes, welches wir für unreines hochmolekulares Resorcincarbonat<sup>1)</sup> halten.

Beim Durchschütteln der Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge setzte sich eine winzige Menge eines schwarzen Pulvers ab, das wir nicht näher untersucht haben. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit und Extraktion mit Äther wurde ein Öl erhalten, welches bei der Destillation 2 g *Resorcinnmonoäthyläther*<sup>2)</sup> vom Siedep. 246° lieferte.

Die mit Lauge extrahierte und dann noch mit Wasser gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinter-

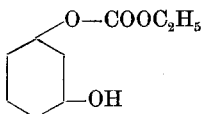
<sup>1)</sup> Einhorn, diese Annalen 300, 152 (1898).

<sup>2)</sup> Kietaihl, Wiener Monatsh. 19, 537 (1898).



ließ beim Eindunsten einen Rückstand, der der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bis  $126^{\circ}$  gingen nur 0,7 g eines Öles über, das wahrscheinlich aus Alkohol und Diäthylcarbonat bestand, von  $235\text{--}236^{\circ}$  destillierten 3,5 g Resorcindiäthylester, der beim Abkühlen fest wurde und dessen korrigierten Siedepunkt Herzig und Zeisel<sup>1)</sup> zu  $234,4\text{--}235,2^{\circ}$  angeben, und zwischen  $280\text{--}290^{\circ}$  wurde noch 1,6 g einer Fraktion erhalten, die wohl hauptsächlich aus unverändertem Resorcindikohlensäurediäthylester bestand.

*Resorcinmonokohlensäureäthylester,*



Unter guter Kühlung tropft man 10 g Chlorkohlensäureäthylester in eine Lösung von 10 g Resorcin und 100 g Pyridin, läßt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, trägt sie dann in Eis und konz. Salzsäure ein und äthert aus. Die Ätherlösung wird dann mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, die man sofort in gekühlte verdünnte Salzsäure laufen läßt und ausäthert.

Zur Entfernung beigemengten Resorcins wäscht man die Ätherlösung mit viel Wasser und verdunstet das Lösungsmittel ohne Anwendung von Wärme; es hinterbleibt dann der Resorcinmonokohlensäureäthylester meistens in festem Zustand und nur dann als Öl, wenn das Resorcin nicht vollständig entfernt wurde, was dann nachträglich durch Digerieren mit Wasser zu geschehen hat. Die Ausbeute beträgt 7 g. Aus Gasolin krystallisiert die Verbindung in Tafeln, sie schmilzt bei  $52\text{--}53^{\circ}$  und beginnt schon vorher zu sintern; unter gewöhnlichem Druck siedet sie bei  $274^{\circ}$ , unter 11 mm bei  $170\text{--}173^{\circ}$ , nicht ohne dabei etwas  $\text{CO}_2$  abzuspalten.

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 11, 301 (1890).

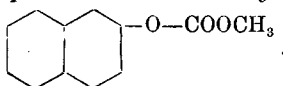
0,2105 g gaben 0,4568 CO<sub>2</sub> und 0,1046 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	59,34	59,18
H	5,49	5,56

12 g Resorcinmonokohlensäureäthylester wurden 7 Stunden gekocht, wobei der Siedepunkt sich schließlich auf 246° einstellte. Auf Zusatz von Äther schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit 2,8 g einer verschmierten Substanz ab, die hochmolekulares Resorcincarbonat sein dürfte. Beim Auswaschen der Ätherlösung mit Wasser nimmt dieses 1,5 g Resorcin auf, das der zuvor mit Kochsalz gesättigten Flüssigkeit mit Äther wieder entzogen wurde.

Die vom Resorcin befreite und mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterläßt beim Eindunsten ein Öl, das wir fraktioniert destillierten. Hierbei ging bis 125° 1,1 g eines Destillates über, das wahrscheinlich aus Alkohol und Diäthylcarbonat bestand, von 245—247° 4,1 g *Resorcinmonoäthyläther* und von 274—279° 1,6 g unveränderter Resorcinmonokohlensäureäthylester, der beim Abkühlen erstarrte.

*β-Naphtholkohlensäuremethylester,*



Fügt man zu einer Lösung von 15 g *β*-Naphthol in 60 g Pyridin unter Kühlung 10 g Chlorkohlensäuremethylester und isoliert das Reaktionsprodukt wie in den analogen Fällen, so scheidet sich dasselbe oft in unreinem, noch etwas verschmiertem Zustand ab, es wird jedoch beim Digerieren mit Wasser, dem man einen Tropfen Natronlauge zusetzt, sofort fest. Die Ausbeute beträgt 8,3 g.

Zur Reinigung krystallisiert man den *β*-Naphtholkohlensäuremethylester aus einem Gemisch von Gasolin und Äther um, aus dem er in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 42—43° erhalten wird; er ist sehr leicht in Aceton, Essigäther und Benzol, hingegen ziemlich schwer

in Gasolin löslich und siedet bei 297—303°, wobei geringe Zersetzung stattfindet.

0,1761 g gaben 0,4603 CO<sub>2</sub> und 0,0816 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	71,29	71,29
H	4,95	5,18

Als 17,7 g  $\beta$ -Naphtholkohlensäuremethylester 46 $\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluß gekocht wurden, blieb die Temperatur schließlich bei 239° konstant.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah in der Weise, daß wir sie zunächst mit warmem Äther extrahierten, wobei jedoch ein Teil zurückblieb, den wir dann bis auf einen geringen Rückstand in warmem Benzol auflösten.

Die Benzollösung wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und beim Ansäuern 1,8 g  $\beta$ -Naphthol abgeschieden; sie enthielt nun noch 2 g Naphtholcarbonat, die beim Verdunsten des Benzols zurückblieben.

Der Ätherlösung wurden ebenfalls zunächst mit verdünnter Natronlauge 2,3 g  $\beta$ -Naphthol entzogen; dann wurde sie mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bis 120° ging nur 0,1 g Flüssigkeit über, von 265 bis 275° destillierten 8,3 g  $\beta$ -Naphtholmethylläther, der bei 75° schmolz, und von 300—310° 0,3 g unveränderter  $\beta$ -Naphtholkohlensäuremethylester.

#### Arylkohlensäurediäthylaminoäthylester.

Dieselben haben wir durch Einwirkung von Diäthylaminoäthanol auf die Phenolkohlensäurechloride dargestellt und letztere nach einem im D.R.P. 118537 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren durch Einwirkung einer 20 prozentigen Phosgen-Benzollösung auf die gekühlte Lösung

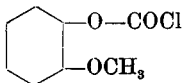
<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrik. VI, 1166; vgl. auch Hofmann, Zentralbl. 1908, II, 1422.

des Phenols und Chinolin in Benzol gewonnen, nachdem wir die Erfahrung gemacht hatten, daß die Methode von Barral und Morel<sup>1)</sup>, Einwirkung der Phosgen-Benzollösung auf die wäßrige Lösung der Phenolate, weniger befriedigende Resultate liefert.

Zur Gewinnung der Phenolkohlensäurediäthylaminoäthylester ließen wir die dimolekulare Menge einer benzolischen Diäthylaminoäthanollösung unter guter Kühlung zur Benzollösung des Phenolkohlensäurechlorids tropfen, erwärmten hierauf in der Regel 2—3 Stunden gelinde auf dem Wasserbad, kühlten dann wieder gut ab und fügten nacheinander Wasser und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu und extrahierten mit Äther, wobei das regenerierte Phenol in die Benzol-Ätherlösung ging.

Die saure wäßrige Lösung wurde in der Kälte mit Pottasche gesättigt, dabei scheidet sich ein Gemenge des Phenolkohlensäurediäthylaminoäthylesters und Diäthylaminoäthanols ab, welches man in Äther auflöst und einige Male mit Wasser durchwäscht, um das Diäthylaminoäthanol zu entfernen. Trocknet man die ätherische Lösung dann mit Natriumsulfat und verdunstet den Äther vorsichtig im Vakuum, so hinterbleiben die Phenolkohlensäurediäthylaminoäthylester als basische Öle, welche man nicht ohne Zersetzung destillieren kann und daher zur vollständigen Reinigung in ein krystallisierbares Salz überführt und daraus wieder ausscheidet.

*Guajacolkohlensäurechlorid,*

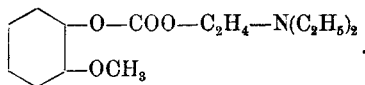


Nach dem Verfahren von Barral und Morel erhält man dieses Chlorid nur in schlechter Ausbeute, die sich jedoch verbessern läßt, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet. Man gießt eine Lösung von 20 g Gua-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 1579 (1899) und Bull. (3) 21, 725 (1899).

jacol und 20,8 g Chinolin in 40 g Benzol unter Kühlung mit 90 g einer 20 prozentigen Phosgen-Benzollösung auf einmal zusammen, schüttelt gut um, läßt die Flüssigkeit über Nacht stehen und wäscht sie zur Entfernung von **Chinolin** und Guajacol nacheinander mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge und schließlich noch mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird zunächst das Benzol durch Destillation im Vakuum entfernt und dann das Guajacolkohlensäurechlorid als farbloses Öl überdestilliert, es siedet unter 10 mm Druck bei 110°. Die Ausbeute beträgt 22 g.

*Guajacolkohlensäurediäthylaminoäthylester,*



Man tropft unter guter Kühlung eine Lösung von 32 g Diäthylaminoäthanol in der gleichen Menge Benzol zu einer Lösung von 25 g Guajacolkohlensäurechlorid in 50 g Benzol. Hierbei findet anfangs eine sehr heftige Reaktion statt, die später abflaut und die man schließlich durch 2—3 stündiges ganz gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende führt. Die Reaktionsmasse wird dann mit Eis abgekühlt und mit Wasser versetzt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert, wobei regeneriertes Guajacol in die Benzol-Ätherlösung geht. Die saure wäßrige Lösung sättigt man nun in der Kälte mit Pottasche, es scheidet sich ein Gemenge von Guajacolkohlensäurediäthylaminoäthylester und Diäthylaminoäthanol ab, das man in Äther aufnimmt und 3—4 mal mit Wasser ausschüttelt, hierbei geht das Alkamin vollständig in das Wasser über.

Man trocknet schließlich die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und dunstet das Lösungsmittel im Vakuum ab; es hinterbleiben 19,4 g Guajacolkohlensäurediäthylaminoäthylester als farbloses Öl.

Zur Reinigung wurde der Ester in das bromwasser-

stoffsaurer Salz übergeführt und nach dem Umkrystallisieren daraus mit Pottasche wieder in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, getrocknet und vom Lösungsmittel wieder befreit.

0,2568 g gaben 0,5940 CO<sub>2</sub> und 0,1861 H<sub>2</sub>O.

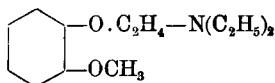
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	62,92	63,08
H	7,86	8,11

*Bromwasserstoffsaurer Salz.* Fügt man zur Ätherlösung des basischen Esters ätherische Bromwasserstoffsäure und verdunstet das Lösungsmittel im Vakuum, so erhält man das bromwasserstoffsaurer Salz, das aus Aceton in Rhomboedern krystallisiert und bei 99—100° schmilzt. Es ist in Wasser leicht löslich.

0,1980 g verbrauchten 5,75 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Silbernitrat.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N.HBr	Gef.
Br	22,98	23,24

*Diäthylaminoäthylguajacol,*



Destilliert man den Guajacolkohlen säure diäthylaminoäthylester 1—2mal im Vakuum, so geht er unter Verlust der gesamten Kohlensäure vollständig in Diäthylaminoäthylguajacol über, ein farbloses basisches Öl, das unter 10 mm Druck bei 148—150° siedet.

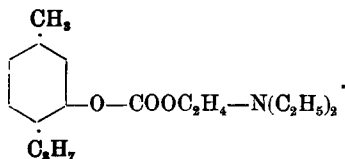
0,3748 g gaben 0,9385 CO<sub>2</sub> und 0,3219 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N	Gef.
C	69,95	69,91
H	9,41	9,60

*Bromwasserstoffsaurer Salz.* Dasselbe wurde mit ätherischer Bromwasserstoffsäure dargestellt und läßt sich aus Aceton umkrystallisieren. Schmelzp. 127—128°.

0,1551 g verbrauchten 5,01 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Silbernitrat.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N.HBr	Gef.
Br	26,31	26,44

*Thymolkohlensäurediäthylaminoäthylester,*

Das zur Darstellung dieses Esters erforderliche *Thymolkohlensäurechlorid* haben wir durch portionsweises Eintragen einer Lösung von 50 g Thymol, 45 g Chinolin und 100 g Benzol in 180 g einer gut gekühlten Benzol-Phosgenlösung von 20 Proz. dargestellt. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir 67 g Thymolkohlensäurechlorid als gelbliches Öl, welches unter 25 mm Druck bei 122° bis 124° destilliert. Die Ausbeute beträgt demnach 94,6 Proz. der Theorie, während sie nach dem Verfahren von Barral und Morel höchstens 70 Proz. erreicht.

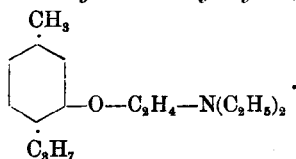
Läßt man 3 g Thymolkohlensäurechlorid auf 3,2 g Diäthylaminoäthanol in Benzollösung in bekannter Weise einwirken, so erhält man 2,4 g Thymolkohlensäurediäthylaminoäthylester als gelbes Öl.

*Citrat.* Fügt man die Lösung von 5 g des basischen Esters in der gleichen Menge absoluten Alkohols zu einer noch etwas warmen Lösung von 3,6 g Citronensäure in 40 g absolutem Alkohol, so scheidet sich allmählich das Citrat mikrokristallinisch fast quantitativ und vollständig rein ab; es schmilzt zwischen 90° und 95°, erweicht jedoch schon vorher und ist leicht löslich in Wasser und Aceton, ziemlich schwer hingegen in Essigäther und Benzol.

0,2230 g gaben 0,4638 CO<sub>2</sub> und 0,1422 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>35</sub> O <sub>10</sub> N	Gef.
C	56,91	56,72
H	7,22	7,13

*Das bromwasserstoffsäure Salz* wurde mit ätherischer Bromwasserstoffsäure hergestellt, es krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 160°.

*Diäthylaminoäthylthymol,*

Diese Base entsteht in quantitativer Ausbeute als gelbliches Öl bei 2 maliger Destillation des Thymolkohlensäurediäthylaminoäthylesters im Vakuum und siedet unter 18 mm Druck bei 126°.

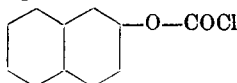
0,3009 g gaben 0,8478 CO<sub>2</sub> und 0,2927 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> ON	Gef.
C	77,10	76,84
H	10,84	10,88

*Citrat.* Es wird in alkoholischer Lösung aus molekularen Mengen Base und Säure dargestellt und krystallisiert aus absolutem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 142—143°, in Wasser ist es leicht, in Aceton und Essigäther ziemlich leicht und in Benzol schwer löslich.

0,1983 g gaben 0,4340 CO<sub>2</sub> und 0,1448 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>35</sub> O <sub>3</sub> N	Gef.
C	59,86	59,69
H	7,94	8,16

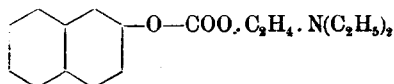
*β-Naphtholkohlensäurechlorid,*

Gibt man unter Kühlung eine Lösung von 10 g β-Naphthol, 8,9 g Chinolin und 25 g Benzol zu 35 g einer 20 prozentigen Phosgen-Benzollösung, so lassen sich aus der Reaktionsmasse 9,2 g Naphtholkohlensäurechlorid gewinnen. Dasselbe destilliert unter 9 mm Druck bei 150—152° und krystallisiert aus Gasolin in gelbstichigen, weißen, feinen Nadeln vom Schmelzpt. 65—66° und ist in Äther und Benzol leicht löslich.

0,1736 g gaben 0,1229 AgCl.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl	Gef.
Cl	17,19	17,50



*$\beta$ -Naphtholkohlensäurediäthylaminoäthylester,*

Innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stunden tropft man 30 g Diäthylaminoäthanol zu einer gut gekühlten Lösung von 25 g  $\beta$ -Naphtholkohlensäurechlorid in der doppelten Menge Benzol, wobei sich Klumpen bilden, die mit einem Glasstab zerdrückt werden müssen. Nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur verarbeitet man die Reaktionsmasse sofort und erhält dann 28 g des basischen Esters als gelbes Öl.

0,1992 g gaben 0,5201  $\text{CO}_2$  und 0,1316  $\text{H}_2\text{O}$ .

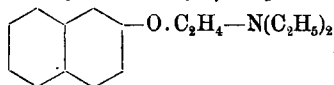
	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$	Gef.
C	71,08	71,21
H	7,32	7,39

Das *salzsaure Salz* wird mit ätherischer Salzsäure dargestellt und krystallisiert aus Aceton in zu Drusen vereinten weißen Nadeln vom Schmelzp.  $141^\circ$ ; es ist sehr leicht in Wasser und Benzol, leicht in Essigäther und Aceton und nicht in Äther löslich.

0,1725 g gaben 0,3991  $\text{CO}_2$  und 0,1105  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1854 g verbrauchten 5,95 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$	Gef.
C	63,05	63,10
H	6,80	7,16
Cl	10,97	11,30

*Diäthylaminoäthyl- $\beta$ -naphthol,*

Bei 2 maliger Destillation des  $\beta$ -Naphtholkohlensäurediäthylaminoäthylesters im Vakuum geht er quantitativ in die kohlensäureärmere Base über, die ein gelbliches Öl darstellt und unter 18 mm Druck bei  $202^\circ$  siedet.

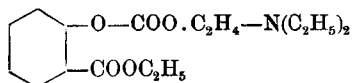
Das *salzsaure Salz*, welches mit ätherischer Salzsäure dargestellt wurde und meistens erst beim Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali fest wird, krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol

und Äther in kleinen Tafeln vom Schmelzp. 138—139°. Es ist in Wasser, Essigäther und Benzol leicht löslich.

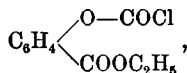
0,2020 g verbrauchten 7,13 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.

	Ber. für $C_{18}H_{21}ON.HC$	Gef.
C	12,7	12,52

*Carboxydiäthylaminoäthylsalicylsäureäthylester,*



Das erforderliche *Salicylsäureäthylesterkohlen säurechlorid*,



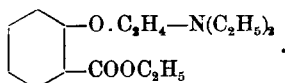
haben wir durch Eintropfen einer Lösung von 100 g Salicylsäureäthylester, 78 g Chinolin und 200 g Benzol unter Abkühlung in 400 g einer 20 prozentigen Phosgen-Benzollösung gewonnen und auf die übliche Weise isoliert; es ist ein farbloses Öl und siedet unter 12 mm Druck bei 144°. Die Ausbente beträgt 96 g.

Gibt man unter Kühlung 26 g Diäthylaminoäthanol tropfenweise zu einer Lösung von 25 g Salicylsäureäthylesterkohlen säurechlorid in 50 g Benzol, läßt die Masse dann noch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und verarbeitet sie dann, so erhält man 16 g Carboxydiäthylaminoäthylsalicylsäureäthylester als gelbliches Öl.

Das *bromwasserstoffsäure Salz* wurde mit ätherischer Bromwasserstoffsäure hergestellt und aus Aceton umkrystallisiert, aus dem es sich mikrokristallinisch abscheidet, es schmilzt bei 106—108°.

0,2266 g verbrauchten 5,9 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.

	Ber. für $C_{18}H_{23}O_5N.HBr$	Gef.
Br	20,51	20,82

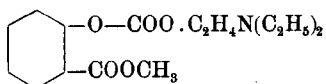
*Diäthylaminoäthylsalicylsäureäthylester,*

Aus der kohlensäurereichen Verbindung entsteht dieser Ester bei zweimaliger Destillation im Vakuum als gelbes Öl, das unter 10 mm Druck bei 179—180° siedet.

0,2080 g gaben 0,5182 CO<sub>2</sub> und 0,1666 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N	Gef.
C	67,92	67,95
H	8,68	8,96

Das *salzsaure Salz* krystallisiert aus Essigäther in Nadeln und schmilzt bei 112°.

*Carboxydiäthylaminoäthylsalicylsäuremethylester<sup>1)</sup>,*

Zu einer Lösung von 2,4 g Diäthylaminoäthanol in 20 g Benzol läßt man unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 2,1 g Salicylsäuremethylesterkohlensäurechlorid<sup>2)</sup> in 20 g Benzol tropfen. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde von ausgeschiedenem salzsaurem Diäthylaminoäthanol abfiltriert und die Flüssigkeit auf üblichem Wege verarbeitet, wobei man 1,2 g Carboxydiäthylaminoäthylsalicylsäuremethylester erhielt, der nach dem Reinigen durch sein bromwasserstoffsäures Salz ein fast farbloses Öl darstellt.

0,2895 g gaben 0,6465 CO<sub>2</sub> und 0,1848 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> N	Gef.
C	61,01	60,91
H	7,21	7,14

*Bromwasserstoffsäures Salz.* Dasselbe wurde mit ätherischer Bromwasserstoffsäure hergestellt. Aus kalter Acetonlösung krystallisiert es auf Zusatz von Äther in kleinen weißen, zu Warzen vereinigten Nadelchen vom

<sup>1)</sup> Dargestellt von Alex. v. Bagh.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 329 (1910).

Schmelzp. 127—130°; es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Äther und Benzol hingegen sehr schwer löslich.

0,1459 g verbrauchten 4,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat.

Ber. für  $C_{15}H_{21}O_5N$

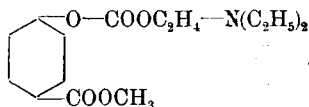
Gef.

Br

21,27

21,40

*Carboxydiäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester,*



Zur Darstellung des erforderlichen *p*-Oxybenzoesäuremethylesterkohlenensäurechlorids läßt man eine benzolische Lösung von 50 g *p*-Oxybenzoesäuremethylester und 44 g Chinolin unter guter Kühlung zu 175 g einer 20 prozentigen Phosgen-Benzollösung in kleinen Portionen laufen und isoliert dasselbe erst nach 2 Tagen. Das Chlorid siedet unter 13 mm Druck bei 144° und krystallisiert aus Ligroin in gelbstichigen Nadeln vom Schmelzp. 58°, es ist in Benzol und Äther leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 42 g.

Unter guter Kühlung mit Eis tropft man eine Lösung von 23 g Diäthylaminoäthanol in 25 g Benzol zu einer Lösung von 20 g *p*-Oxybenzoesäuremethylesterkohlenensäurechlorid in 80 g Benzol, läßt die Reaktionsmasse einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt dann Wasser hinzu und säuert mit Salzsäure an. Hierbei scheidet sich eine feste Substanz ab, die aus Essigäther in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert, bei 192,5° schmilzt und wahrscheinlich das Carbonat des *p*-Oxybenzoesäuremethylesters ist. Dieselbe wird abfiltriert und das Benzol von der sauren wäßrigen Flüssigkeit abgehoben, die auch Diäthylaminoäthanolcarbonat enthält. Man sättigt sie mit Pottasche, indem man gleichzeitig für gute Abkühlung sorgt, und nimmt das Gemenge der abgeschiedenen Basen in Äther auf. Durch 3—4 maliges Waschen mit Wasser läßt sich

daraus sowohl das Diäthylaminoäthanol wie dessen Carbonat entfernen, und beim vorsichtigen Verdunsten der zuvor mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung hinterbleiben etwa 18 g *Carboxydiäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester* in Form eines gelblichen Öles.

0,3812 g gaben 0,8551 CO<sub>2</sub> und 0,2483 H<sub>2</sub>O.

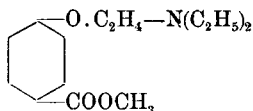
	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> N	Gef.
C	61,02	61,18
H	7,12	7,28

*Salzsaures Salz.* Es wurde mit ätherischer Salzsäure hergestellt und krystallisiert aus absolutem Alkohol in seideglänzenden, zu Drusen vereinten Nadeln, die bei 133—134° unter Zersetzung schmelzen. In wäßriger Lösung zersetzt sich das Salz nach einigen Tagen in Kohlensäure, salzsaures Diäthylaminoäthanol und p-Oxybenzoesäureester, der sich aus der Flüssigkeit abscheidet.

0,3479 g verbrauchten 10,6 cem <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Silbernitrat.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> N.HCl	Gef.
Cl	10,71	10,82

*Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester,*



Destilliert man 25 g Carboxydiäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester 2 mal im Vakuum unter 15 mm Druck, so geht unter lebhafter Entwicklung von CO<sub>2</sub> ein basisches Öl über, aus dem sich 15,5 g salzsaures Salz des Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylesters gewinnen lassen, während 0,5 g p-Oxybenzoesäureester zurückbleiben. Unter 15 mm Druck siedet der Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester bei 186—189°.

*Salzsaures Salz.* Es wurde mit ätherischer Salzsäure hergestellt und krystallisiert aus Essigäther in glänzenden dünnen Tafeln vom Schmelzp. 147°, in Wasser und Aceton ist es sehr leicht löslich.

0,2309 g gaben 0,4970 CO<sub>2</sub> und 0,1606 H<sub>2</sub>O.

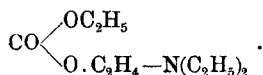
0,2758 g „ 12,7 cem Stickgas bei 21° und 718 mm Druck.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N.HCl

Gef.

C	58,43	58,70
H	7,65	7,78
N	4,87	5,05

*Diäthylaminokohlensäurediäthylester,*



Zu einer Lösung von 53,9 g Diäthylaminoäthanol in 75 g Benzol tropft man unter Kühlung mit Eis 25 g Chlorkohlensäureäthylester in der gleichen Menge Benzol. Die anfangs äußerst heftige Reaktion mäßigt sich allmählich und wird schließlich durch 2—3 stündiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, dann fügt man Wasser hinzu, säuert mit Salzsäure an, hebt das Benzol ab, sättigt die saure Flüssigkeit mit Pottasche und äthert aus. Der Ätherlösung entzieht man nun durch 3—4 maliges Durchschütteln mit Wasser das Diäthylaminoäthanol, trocknet sie mit Natriumsulfat und dunstet vorsichtig ein, wobei 19,4 g Diäthylaminokohlensäurediäthylester als farbloses Öl zurückbleiben, das unter 10 mm Druck bei 91—94° destilliert, wobei wahrscheinlich eine geringe Zersetzung stattfindet.

0,3379 g gaben 0,7060 CO<sub>2</sub> und 0,2991 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N

Gef.

C	57,14	56,98
H	10,06	9,90

Das *Citrat* wird aus molekularen Mengen Base und Citronensäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus Essigäther krystallisiert es in Nadeln vom Schmelzp. 93 bis 98° und ist leicht in Wasser und Spirit und ziemlich schwer in Aceton löslich.

0,1497 g gaben 0,2594 CO<sub>2</sub> und 0,0972 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>10</sub>N

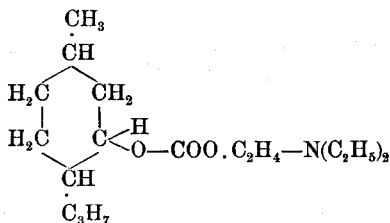
Gef.

C	47,24	47,26
H	7,08	7,26

Als 12,4 g Diäthylaminokohlensäurediäthylester  $12\frac{1}{4}$  Stunden unter Rückfluß gekocht wurden, stieg die Temperatur anfangs auf  $207^{\circ}$ , um sich schließlich konstant auf  $172^{\circ}$  einzustellen, dann wurde Wasser hinzugegeben, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Äther hinterließ eine Flüssigkeit, in welcher sich Alkohol durch die Jodoformreaktion nachweisen läßt, und die bei der Destillation 2,2 g Kohlensäurediäthylester vom Siedep.  $126^{\circ}$  liefert.

Die saure Lösung wurde mit Pottasche gesättigt und die ausgeschiedenen Basen in Äther gelöst und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat fraktioniert destilliert. Die zwischen  $150$ — $170^{\circ}$  übergehenden Anteile enthielten 4 g *Diäthylaminoäthanol* (Siedep.  $161^{\circ}$ ), das durch das Platindoppelsalz vom Schmelzp.  $214,5^{\circ}$  identifiziert wurde. Aus der höher siedenden Fraktion wurden 3,5 g Dichlorhydrat des Diäthylaminoäthanolcarbonats vom Schmelzp.  $222^{\circ}$  erhalten, über welches der eine von uns demnächst genauere Mitteilungen machen wird.

*Mentholkohlensäurediäthylaminoäthylester,*



Das zu unseren Versuchen erforderliche *Mentholkohlensäurechlorid* haben wir dargestellt, indem wir unter Kühlung mit einer Kältemischung zu 30 g Menthol 24 g Phosgen leiteten, wobei sich die Mentholkrystalle sehr bald verflüssigen, und die Reaktionsmasse über Nacht stehen ließen. Bei der Destillation unter 12 mm Druck erhält man dann 38,3 g Chlorid vom Siedep.  $105$ — $106^{\circ}$ , entsprechend 91,2 Proz. der Theorie. Gibt man zu einer

Lösung von 3 g Mentholkohlenensäurechlorid in 5 g Benzol unter Kühlung eine Lösung von 3,2 g Diäthylaminoäthanol in 10 g Benzol und erwärmt noch 2—3 Stunden gelinde auf dem Wasserbad, so entsteht der gemischte basische Kohlenensäureester. Zur Isolierung desselben fügt man zur Reaktionsmasse Wasser, säuert mit Salzsäure an, äthert aus und läßt die saure Flüssigkeit ab. Dieselbe wird mit Pottasche gesättigt, hierauf nimmt man die abgeschiedenen Basen in Äther auf, wäscht die Lösung zur Entfernung von Diäthylaminoäthanol 3—4 mal mit Wasser aus, trocknet mit Natriumsulfat und dunstet ein; es hinterbleiben dann 3—4 g Mentholkohlenensäurediäthylaminoäthylester als farblose Flüssigkeit, die unter 9 mm Druck bei 179—180° siedet.

0,3632 g gaben 0,9048 CO<sub>2</sub> und 0,3563 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> N	Gef.
C	68,23	67,94
H	11,04	10,97

*Salzsaures Salz.* Dasselbe wurde mit ätherischer Salzsäure dargestellt, es krystallisiert aus Essigäther in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 142° und ist in Wasser leicht löslich.

0,2057 g verbrauchten 6,1 cem <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Silbernitrat.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> N.HCl	Gef.
Cl	10,58	10,53

9,5 g Mentholkohlenensäurediäthylaminoäthylester haben wir 8½ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Anfangstemperatur von 215° sank nach und nach auf 204° und blieb hier stehen. Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert.

Beim Verdunsten des Äthers resultierte ein Rückstand, dem sich mit Alkohol 3,4 g Menthol entziehen ließen, während 0,5 g Mentholcarbonat vom Schmelzp. 105° zurückblieben.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und ebenfalls ausgeäthert.



Beim Durchschütteln mit wenig Wasser konnte ihr *Diäthylaminoäthanol* entzogen werden, das mit Pottasche wieder abgeschieden, dann ausgeäthert und destilliert und zur Identifizierung in das salzsaure Salz verwandelt wurde. Ausbeute 0,5 g. Die vom Diäthylaminoäthanol befreite Ätherlösung hinterließ beim Eindunsten Diäthylaminoäthanolcarbonat, das nach erfolgter Destillation 2 g dessen Dichlorhydrates lieferte.

Herrn Dr. Carl Ladisch sprechen wir für die uns bei dieser Arbeit geleistete Hilfe unseren besten Dank aus.

---

## Über Isocamphan;

von *Peter Lipp*.

[Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 8. Mai 1911.)

---

Trotz der schönen Arbeiten, die in neuerer Zeit von Semmler<sup>1)</sup>, sowie von Harries und John Palmén<sup>2)</sup> unternommen wurden, um die Konstitution des Camphens endgültig aufzuklären, dürfen die Akten darüber noch lange nicht als geschlossen betrachtet werden. Das beweist schon die jüngst in dieser Zeitschrift erschienene Abhandlung O. Aschans<sup>3)</sup>, in der die jetzt meist angenommene semicyclische Stellung der Doppelbindung im Camphen wieder angezweifelt wird. Wenn nun auch Aschan in seinen Schlußfolgerungen vielleicht zu weit

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 252 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

<sup>3)</sup> Diese *Annalen* **375**, 336 (1910).

geht<sup>1)</sup>, so sind wir doch streng genommen über Moycho und Zienkowski noch nicht hinausgekommen, die da behaupten, das „Camphen aus Isoborneol“ bestehe aus mindestens drei isomeren Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup>: dem eigentlichen, semicyclischen Camphen, einem ringungesättigten „Isocamphen“ und dem Tricyclen.

Semmler gelang es nun zwar zu zeigen, daß bei der Behandlung von Rohcamphen in Chloroformlösung mit Ozon und darauffolgender Zersetzung des gebildeten Ozonids durch Vakuumdestillation außer Camphenilon und  $\delta$ -Oxycamphenilonsäurelacton kein Dialdehyd auftritt, wie ihn nach unseren bisherigen Erfahrungen ein ringungesättigter Kohlenwasserstoff liefern müßte.<sup>3)</sup> Damit ist die Existenz des „Isocamphens“ recht unwahrscheinlich geworden.

Nun konnte man aber annehmen, die  $\delta$ -Oxycamphenilonsäure leite sich gar nicht vom eigentlichen Camphen, sondern von einer dem Rohcamphen beigemengten Verunreinigung ab. Harries und John Palmén nahmen deshalb die Oxydationsversuche mit möglichst reinem, inaktivem Camphen wieder auf. Sie erhielten trotz einer etwas abgeänderten Arbeitsweise als Spaltungsprodukte des Camphenozonids gleichfalls Camphenilon und  $\delta$ -Oxycamphenilonsäurelacton.<sup>4)</sup> Im Gegensatz zu Semmler zeigten sie jedoch, daß dieses Lacton ein primäres Spaltungsprodukt ist und interpretieren seine Entstehung in der Weise, daß sie zunächst die Bildung des Camphenilonperoxyds annehmen, das sich dann sofort in das Lacton umlagern soll, mit dem Hinweis auf eine analoge Annahme von v. Baeyer und Villiger. Obgleich nun

---

<sup>1)</sup> Zu seinen theoretischen Erörterungen jetzt schon Stellung zu nehmen, wäre verfrüht. Es muß aber erwähnt werden, daß die von ihm in Betracht gezogene Camphenformel mit den Ergebnissen der Oxydation mit Salpetersäure wie mit Ozon im Widerspruch steht.

<sup>2)</sup> Diese *Annalen* **340**, 41 (1905).

<sup>3)</sup> a. a. O.

<sup>4)</sup> a. a. O.

a priori die Möglichkeit zugestanden wird, das (in seiner Konstitution bekannte) Lacton könne einer Verunreinigung des Rohcamphens seine Entstehung verdanken, ziehen sie schließlich doch sein Auftreten unter den Spaltungsprodukten des Ozonids zum Beweis für die zweite Wagnersche Camphenformel mit heran und stützen ihre Argumentation auf die Reinheit bzw. Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials, eine Annahme, für die bis heute noch kein positiver Beweis beigebracht ist. Deshalb scheint mir die strenge Form, in der Harries und John Palmén<sup>1)</sup> die zweite Wagnersche Camphenformel als bewiesen hinstellen, doch etwas gewagt.

Es bestand nun die Aussicht durch Reduktion des Camphens zum gesättigten Grundkörper und dessen Abbau neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Camphenfrage zu gewinnen. Zu diesem Zwecke mußte aber erst nachgewiesen werden, daß dem Reduktionsprodukt tatsächlich noch das gleiche Kohlenstoffskelett zukommt wie dem Ausgangsmaterial.

An Versuchen zu dem gesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  zu gelangen, hat es nicht gefehlt. Man ging jedoch früher, als man das Camphen noch zur Campherreihe rechnete, stets von Verbindungen des Camphertypus aus. Berthelot allein machte eine Ausnahme. Seine Versuche werden später Erwähnung finden. Aus Pinenhydrochlorid bzw. Bornylchlorid erhielten Montgolfier<sup>2)</sup>, Kachler und Spitzer<sup>3)</sup>, Bredt und v. Rosenberg<sup>4)</sup> sowie Semmler<sup>5)</sup> den gesättigten, symmetrischen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ :

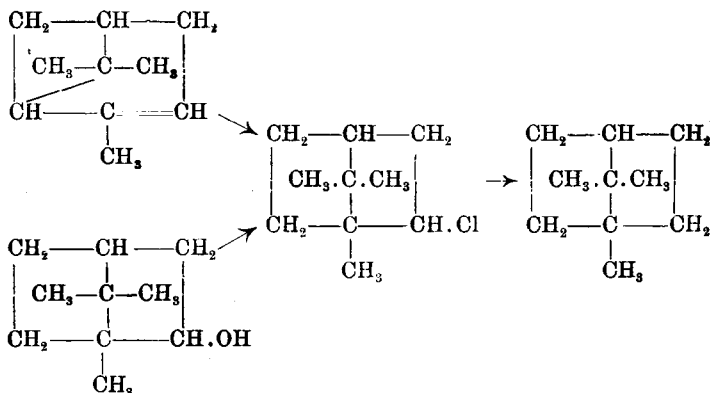
<sup>1)</sup> S. auch Harries, diese Annalen 374, 301 (1910).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 87, 840 (1878) und Chem. Zentralbl. 1879, 52.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 13, 615 und 2236 (1880).

<sup>4)</sup> Fehlings neues Handwörterbuch der Chemie 7, 291 (1905). Heusler, Die Terpene. Braunschweig 1896, S. 41. V. v. Richter, Organische Chemie, 8. Aufl., 2, 345 (1898).

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 777 (1900). Auf anderen Wegen stellten ihn ferner dar: O. Aschan, Chem. Zentralbl. 1895, II, 967; Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1006 (1900) und diese Annalen 316, 196



Man nannte ihn als vermeintliches Reduktionsprodukt des Camphens Hydrocamphen, Camphenhydrür, Camphan.

Interessant ist außerdem, daß neben der Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  auch noch ein Hydrodicamphen existiert von der Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{34} = (\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2$ .<sup>1)</sup>

Den dem Camphene eigentlich entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff aber hat zuerst vielleicht Semmler<sup>2)</sup>



erhalten, als er Isoborneol mit Zinkstaub in der Bombe reduzierte. Auf ganz neuem Wege gelang die Reduktion von Camphen P. Sabatier und J. B. Senderens.<sup>3)</sup> Sie

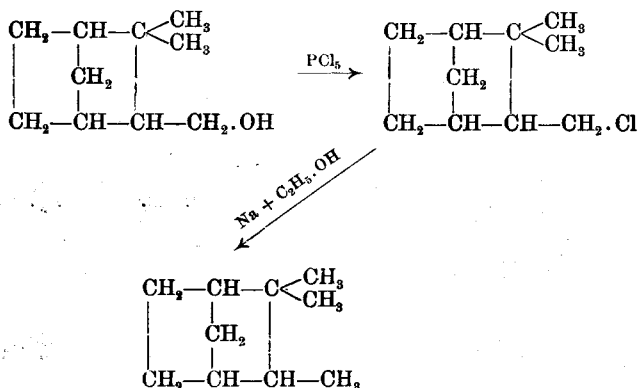
(1901). v. Bayer, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 826 (1893). Semmler, ebenda **33**, 3426 (1900). A. Hesse, ebenda **39**, 1127 (1906). N. Zelinsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 768 (1904). Henderson und Pollock, Journ. chem. Soc. **97**, 1620 (1910). Den beiden englischen Autoren scheint Zelinskys Angabe vollständig entgangen zu sein.

<sup>1)</sup> E. A. Letts, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 793 (1880). J. de Montgolfier, a. a. O. A. Hesse, a. a. O. Étard und Mecker, Compt. rend. **126**, 526 (1898). J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3800 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 776 (1900).

<sup>3)</sup> Compt. rend. **132**, 1256 (1901). Ann. chim. phys. [8] **4**, 391 (1905). — Vgl. ferner A. Mailhe, Chem.-Zeitung 1907, 1083 u. f.

unterwarfen linksdrehendes Camphen vom Schmelzp.  $41^{\circ}$  in Gegenwart von fein verteiltem Nickel der Hydrogenisation bei  $165\text{--}175^{\circ}$ . „Ce dihydrure de camphène bout à  $164\text{--}165^{\circ}$  (korr.),  $d_4^{20} = 0,849$ .“ Bei der Wiederholung der Versuche von Sabatier und Senderens in der Terpenreihe<sup>1)</sup> erhielt Zelinsky aus einem schwach rechts drehenden Camphen (Schmelzp.  $49\text{--}50^{\circ}$ ) ein neues Camphan vom Schmelzp.  $60\text{--}61^{\circ}$ , das ebenfalls schwach rechts drehte. Der Vollständigkeit halber möge noch erwähnt sein, daß in letzter Zeit Semmler<sup>2)</sup> versuchte, vom Camphenylalkohol aus über dessen Chlorid zum asymmetrischen Camphan zu gelangen.



Dabei entstand aber ein Gemenge von Camphen mit dem gesuchten Körper.

Über die Nomenklatur dieser Reduktionsprodukte möchte ich folgendes bemerken. Sinngemäß wird in der Terpenreihe der gesättigte Kohlenwasserstoff nach dem ungesättigten *Kohlenwasserstoff*, aus dem er durch Wasser-

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **36**, 768 (1904). N. Zelinsky und J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4747 (1907). Der von Zelinsky (ebenda **35**, 4419 [1902]) bei der Herstellung der Camphancarbonsäure als Nebenprodukt gewonnene, flüssige, gesättigte, bicyclische Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  kann unmöglich „eine flüssige Modifikation des festen Camphans“ (Schmelzp.  $150^{\circ}$ ) sein, da er nach Zelinskys eigenen Angaben optisch aktiv ist.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 962 (1909).

stoffanlagerung entsteht, benannt. Man müßte also eigentlich die symmetrische Verbindung  $C_{10}H_{18}$  gemäß ihrem Zusammenhang mit dem Bornylen Bornylan nennen<sup>1)</sup>, das asymmetrische  $C_{10}H_{18}$  aber Camphan. Nun ist aber in der Literatur für die symmetrische Verbindung der Name Camphan allgemein angenommen. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als nach dem Vorschlag Semmlers<sup>2)</sup> das *asymmetrische*  $C_{10}H_{18}$  *Isocamphan* zu benennen.

Die beiden einander widersprechenden Angaben von Sabatier und Zelinsky, dürftig wie sie sind, berechtigenden allerdings die Bedenken, welche Semmler gegen die Annahme hegt<sup>3)</sup>, daß Isocamphan und Camphen das gleiche Kohlenstoffskelett besitzen.

Unter den zu Gebote stehenden Reduktionsmitteln blieb keine große Wahl. Natrium und Alkohol mußten nach Semmlers Regel<sup>4)</sup> unwirksam auf Camphen sein, was ich auch bestätigt fand. Saure Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure, waren natürlich auszuschließen. Weniger zu befürchten sind Isomerisationen bei der eleganten Hydrogenisationsmethode von Sabatier und Senderens. Außerdem ist von Wallach erwiesen, daß Camphen beim Erhitzen für sich allein erst bei 250° bis 270° Veränderung erleidet.<sup>5)</sup> Für die Durchführung der Reduktion war aber nur eine Temperatur von 190—200° nötig. Nach dieser Methode erhielt ich aus technischem, linksdrehendem Camphen zwei isomere, gesättigte Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{18}$ , von denen der eine — seine Menge trat stark zurück gegen die des anderen — flüssig war, der andere bei 67° schmolz; beide waren nahezu inaktiv. „Camphen aus Isoborneol“ (inaktiv) dagegen lieferte nur ein Isocamphan vom Schmelzp. 61,5—63°.

<sup>1)</sup> N. Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 768 (1904).

<sup>2)</sup> Die ätherischen Öle. Leipzig 1906, Bd. II, S. 62.

<sup>3)</sup> Die ätherischen Öle. Leipzig 1906, Bd. II, S. 70.

<sup>4)</sup> Die ätherischen Öle. Leipzig 1906, Bd. II, S. 93.

<sup>5)</sup> Terpene und Campher. Leipzig 1909, S. 568. Diese Annalen 230, 234 (1885). Vgl. auch Heusler, Die Terpene S. 18.

Aus stereochemischen Gründen<sup>1)</sup> kann man nun den Schluß ziehen, daß der flüssige Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  einer Verunreinigung des technischen Camphens mit ganz anderem Kohlenstoffskelett seine Entstehung verdanken muß. Damit läßt sich auch der Widerspruch in den Angaben Sabatiers und Zelinskys erklären. Sabatier und Senderens gingen bei ihren Versuchen von einem schon bei  $41^{\circ}$  schmelzenden Camphen aus, hatten also wahrscheinlich nur eine Lösung des festen Isocamphans in dem flüssigen Isomeren erhalten<sup>2)</sup>, während Zelinsky jedenfalls dasselbe feste Isocamphan in Händen hatte wie ich.

Wahrscheinlich ist das „flüssige Isocamphan“ ein Hydrierungsprodukt des von Aschan entdeckten Pinen<sup>3)</sup>, das ein beständiger Begleiter des technischen Camphens zu sein scheint. Eine Entscheidung durch oxydativen Abbau des flüssigen Isocamphans schien wenig Aussicht zu haben; dieses Produkt war ja nicht absolut frei von festem Isocamphan (s. exper. Teil), hätte also bei der Oxydation auch die für das letztere charakteristischen Abbauprodukte geliefert.

Immerhin ist die Gefahr der Umlagerung bei der Methode von Sabatier und Senderens nicht vollkommen ausgeschlossen. Um auch den letzten Einwand zu be-

---

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Peter Lipp, Universität Erlangen 1910, S. 30.

<sup>2)</sup> Sie identifizieren ihr Camphenhydrür (Ann. chim. phys. [8] 4, 391 [1905]) mit dem von Berthelot aus Pinen erhaltenen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  (Bull. Soc. chim. 11, 18 [1869]). Dies kann unmöglich richtig sein.

Henderson und Pollock (a. a. O.) dagegen halten das flüssige Hydrierungsprodukt von Sabatier und Senderens für identisch mit einem von ihnen bei  $240^{\circ}$  erhaltenen Gemisch von Isocamphan, etwas Camphen und einem dritten flüssigen Kohlenwasserstoff. Ich kann dieser Anschauung nicht beipflichten, da die beiden französischen Forscher ihr Camphen schon bei  $165$ — $175^{\circ}$  hydrierten. Bei dieser Temperatur wird aber nach den eigenen Versuchen von Henderson und Pollock ein festes Reduktionsprodukt gebildet.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2750 (1907).

seitigen, führte ich später die Reduktion noch nach der von R. Willstätter<sup>1)</sup> wieder aufgegriffenen Methode von S. Fokin<sup>2)</sup> aus. Dieser Versuch war um so notwendiger, als vor kurzem G. Vavon über einen festen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , Schmelzp.  $87^{\circ}$ , berichtete<sup>3)</sup>, den er aus linksdrehendem Camphen (Schmelzp.  $55^{\circ}$ ) nach diesem Verfahren erhalten hatte. Vavon weist ausdrücklich darauf hin, daß derselbe nicht identisch ist mit dem flüssigen „hydrure de camphène“ von Sabatier und Senderens, noch mit dem Camphan Schmelzp.  $156^{\circ}$ .

Die Methode von S. Fokin liefert, wie meine Versuche ergeben haben, genau das gleiche Isocamphan wie die von Sabatier und Senderens, gleichgültig ob man von inaktivem oder aktivem Camphen ausgeht. Der hohe Schmelzpunkt, den Vavon fand, dürfte auf einer Beimengung von Camphan beruhen. Durch die Darstellung von optisch aktivem Isocamphan ist ferner die Asymmetrie seines Moleküls streng bewiesen. Schon dadurch unterscheidet es sich wesentlich von dem symmetrischen Grundkohlenwasserstoff der Campherreihe.

Versuche, das feste Isocamphan durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf ein Stellungsisomeres des Menthans zurückzuführen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Selbst unter den extremsten Versuchsbedingungen wurde der Kohlenwasserstoff nicht weiter hydriert, sondern lediglich isomerisiert zu einem Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe, unter denen sich wahrscheinlich, wie dies von Orloff für das Pinen nachgewiesen wurde<sup>4)</sup>, auch Benzolabkömmlinge befanden.

<sup>1)</sup> Willstätter und E. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1475 (1908). Willstätter, Mayer und Hüni, diese Annalen 378, 93 (1910). Vgl. auch die dort angegebene Literatur.

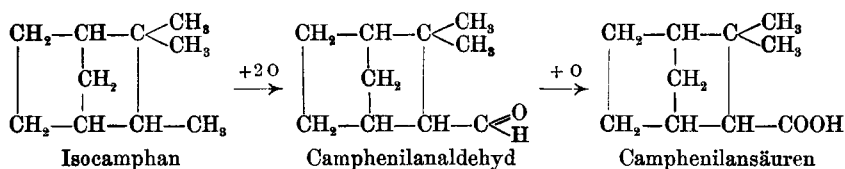
<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 419 (1906); 39, 607 (1907).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1909 Nr. 22 (Sitzung 29. XI.).

<sup>4)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883, I, 44. Ber. d. d. chem. Ges. 16, 799 (1883). Vgl. auch W. Markownikoff, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1214 (1897).



Mehr Glück hatte ich mit dem oxydativen Abbau des Isocamphans. Die Behandlung mit Kaliumpermanganat in Essigsäurelösung führte nämlich zu einem Gemisch der stereoisomeren Camphenilan- und Isocamphenilansäure. Ihre Bildung über den Camphenilanaldehyd kann man sich folgendermaßen denken:



Schon durch den Nachweis dieser beiden Säuren war eigentlich der Beweis geliefert, daß Isocamphan und Camphen noch das gleiche Kohlenstoffskelett besitzen. Die Oxydation mit Salpetersäure bestätigte dies. Merkwürdigerweise lieferte dabei das Isocamphan fast Stück für Stück die gleichen Oxydationsprodukte, wie sie Marsh und Gardner<sup>1)</sup> einerseits, Jagelki<sup>2)</sup> andererseits bei der Oxydation des Camphens erhalten haben. Die Einwirkung der Salpetersäure scheint nach drei verschiedenen Richtungen zu verlaufen. Es entstehen:

1. Neutrale Reaktionsprodukte. Dazu zählen die stickstoffhaltigen: „Camphenitrosit“ und „Camphenilnitrit“. Als Endglied dieser Reihe ist wohl das Camphenilon anzusehen.
2. Saure Produkte einer ohne Umlagerung erfolgten Oxydation: Die Isocamphoronsäure.
3. Säuren, die ihre Entstehung einer Umlagerung des Pentoceanringes verdanken: Die Carboxylapocamphersäure.

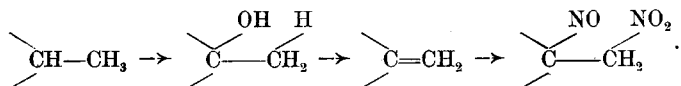
Für Isocamphoron- und Carboxylapocamphersäure ist zweifellos die Camphenylsäure als Zwischenprodukt anzunehmen. Ihr intermediäres Auftreten verrät sich

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 59, 648 (1891); 69, 74 (1896).

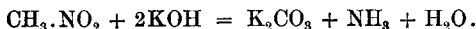
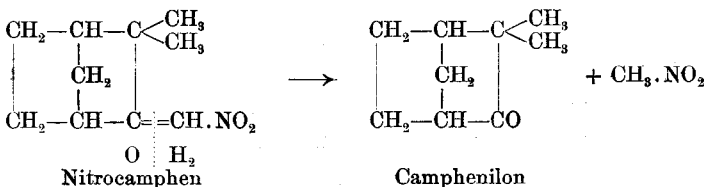
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1498 (1899).

lediglich durch die geringen Mengen Tricyclencarbon-säure, welche durch Dehydratation aus ihr entstehen.

Ad 1. Die Bildung der stickstoffhaltigen Substitutionsprodukte aus dem Isocamphan kann man sich etwa so erklären, daß das dem Methyl benachbarte tertiäre Wasserstoffatom in Hydroxyl verwandelt wird, dann Wasser abgespalten und die Reduktionsprodukte der Salpetersäure an die intermediär gebildete Doppelbindung angelagert werden:

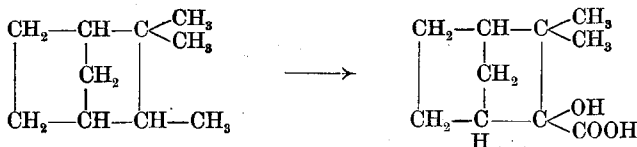


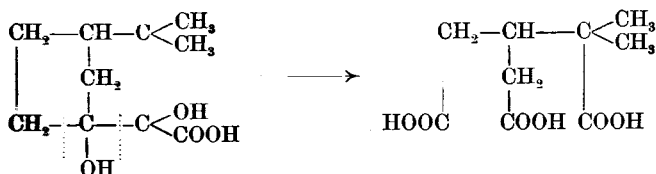
Das isolierte „Camphenilnitrit“ ist wahrscheinlich als ein ungesättigter Nitrokörper aufzufassen und deshalb richtiger Nitrocamphen zu benennen. Die Einwirkung von konzentrierten Alkalilangen auf dasselbe verläuft wohl folgendermaßen:



Über die Konstitution des Nitrocamphens sowie über die experimentellen Belege obiger Gleichungen werde ich demnächst im Zusammenhange berichten.

Ad 2. Das Auftreten von Isocamphoronsäure unter den Oxydationsprodukten eines Kohlenwasserstoffes vom Pentoceantypus ist bis jetzt noch nicht beobachtet. Ihre Bildung aus Isocamphan kann man sich, wie folgt, vorstellen:

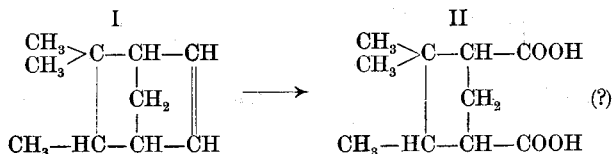




Da ihre Konstitution durch die Synthese von Perkin jun.<sup>1)</sup> endgültig festgestellt ist, so ist damit eigentlich auch ein neuer Beweis für die Anordnung der Kohlenstoffatome im Isocamphan bzw. Camphen erbracht.

Ad 3. Von besonderem theoretischem Interesse ist aber die Entstehung von Carboxylapocamphersäure aus dem Isocamphan.

Moycho und Zienkowski<sup>2)</sup> konnten aus reinem Camphenglykol keine Camphencamphersäure (II) erhalten und zogen daraus den Schluß, daß das „Camphen aus Isoborneol“ neben dem semicyclischen noch einen ring-ungesättigten Kohlenwasserstoff enthalten müsse; denn ein Camphen mit der Doppelbindung in der Seitenkette gestattet nicht „die normale Entstehung einer zweibasischen Säure mit 10 Kohlenstoffatomen vorauszusehen“, wohl aber das ringungesättigte Isocamphan (I):



Semmler hat zwar versucht, eine Erklärung für die Entstehung dieser Säure aus dem semicyclischen Camphen zu geben.<sup>3)</sup> Dieselbe setzt aber einen Bindungswechsel voraus und führt obendrein zu einer Säure von ganz anderer Konstitution<sup>4)</sup>, kann also nicht als Argu-

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1901, I, 221.

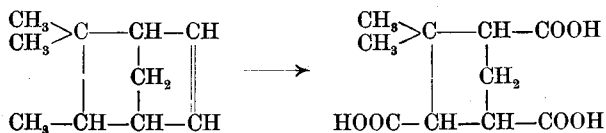
<sup>2)</sup> Diese Annalen 340, 40 (1905).

<sup>3)</sup> Die ätherischen Öle. Bd. II, S. 115.

<sup>4)</sup> Die Wagnersche Formel der Camphencamphersäure (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 680 [1899]) dürfte wohl am einfachsten

ment gegen die Isocamphenformel ins Feld geführt werden. Moycho und Zienkowski machen ja stillschweigend die Annahme, daß eine Oxydation mit Permanganat unter gemäßigten Bedingungen immer ohne Umlagerung stattfindet. Perkin jun. und Wallach haben dagegen gezeigt<sup>1)</sup>, daß solche Oxydationen selbst bei 0° nicht immer eindeutig verlaufen. Und Milobendski hat neuerdings behauptet<sup>2)</sup>, aus Camphenglykol Camphencamphersäure erhalten zu haben.

Ganz abgesehen von den eingangs schon erwähnten Arbeiten von Semmler, sowie von Harries und Palmén stand aber schon zur Zeit ihrer Aufstellung die Formel des „Isocamphens“ mit den damals bekannten Tatsachen in Widerspruch. Käme ihm wirklich die Konstitution eines im Ring ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu, so könnte bei der Oxydation von „Camphen aus Isoborneol“ nach Marsh und Gardner unmöglich Carboxylapocamphersäure daraus entstehen, sondern nur eine isomere Säure, die aber keine substituierte Malonsäure mehr wäre, sich also ganz anders verhalten müßte als Carboxylapocamphersäure:

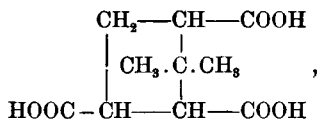


dadurch zu kontrollieren sein, daß man aus Apocamphersäureanhydrid nach dem von Haller bei der Camphersäure angewandten Verfahren die Homoapocamphersäure aufbaut; diese müßte nämlich identisch sein mit der Camphencamphersäure. Die Bearbeitung dieses Themas möchte ich mir hiermit vorbehalten. — Anmerkung während der Korrektur: Diese Synthese ist unterdessen von G. Komppa (Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1536 [1911]) ausgeführt worden. Die Homoapocamphersäure hat sich als verschieden von der Camphencamphersäure erwiesen.

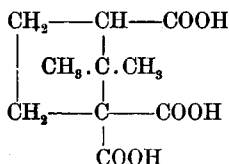
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 148 (1909); s. auch Bouveault, ebenda **42**, 1055 (1909) und die dort angegebene Literatur.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, 1180.

oder anders geschrieben

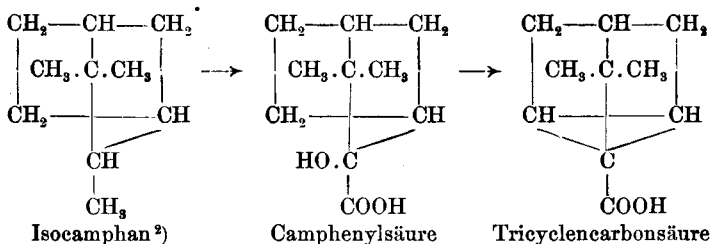


während die Carboxylapocamphersäure folgendermaßen konstituiert ist:



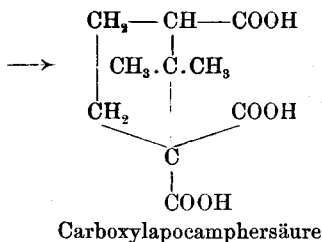
So oft aber obige Oxydation auch ausgeführt wurde<sup>1)</sup>, die Bildung einer isomeren Säure, die ungefähr die Hälfte der sauren Oxydationsprodukte ausmachen müßte, konnte nie konstatiert werden.

Meine Versuche haben nun gezeigt, daß für die Bildung von Carboxylapocamphersäure ebensowenig ein ringungesättigter Kohlenwasserstoff Vorbedingung ist. Ihre Entstehung aus Isocamphan *muß* vielmehr unter Umlagerung erfolgen. Der Übergang des Camphen- in den Camphertypus gestaltet sich wahrscheinlich folgendermaßen:



<sup>1)</sup> Marsh und Gardner, Journ. chem. Soc. **59**, 648 (1891); **69**, 74 (1896). Jagelki, Dissertation Universität Rostock, 1897. Bredt und Jagelki, Cem.-Ztg. **20**, 842 (1896). Kiliani, Bazlen und Sanda, Arch. Pharm. **232**, 338 (1894). Komppa und Hintikka, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2747 (1908).

<sup>2)</sup> Die Isocamphanformel ist der Übersichtlichkeit halber zusammengeklappt geschrieben. Näheres siehe bei O. Aschan,



Damit kann aber die Einheitlichkeit des „Camphens aus Isoborneol“ nahezu als bewiesen gelten.

### Experimenteller Teil.

Das Rohmaterial, ein aus Pinenhydrochlorid dargestelltes, technisches Camphen der chemischen Fabrik Gersthofen, schmolz unscharf bei 35—38°. Die Hauptmenge siedete beim Fraktionieren bei 155,5—157° (723 mm). Außerdem wurden etwa 5 Proz. Vorlauf und etwa 30 Proz. schwach gelblich gefärbter Rückstand erhalten. Die Mittelfraktion schmolz für künstliches Camphen viel zu tief<sup>1)</sup>, nämlich bei 38°.

Nach viermaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Äthylalkohol<sup>2)</sup> schmolz das Camphen konstant bei 44—45° und ging beim Destillieren nach einem geringen Vorlauf in der Hauptmenge bei 155,3—155,5° (724 mm) über, ohne einen Rückstand zu lassen. Schmelzp. 45° (korr.). Das Produkt erwies sich vollkommen chlorfrei. Ein noch stark alkoholhaltiger Teil wurde mehrere Stunden mit Natrium auf dem Wasserbad digeriert. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung destillierte ich das dekantierte Camphen und bestimmte den Schmelz-

---

Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905, S. 155. Bredt und May, Chem.-Ztg. 1910, 66. G. Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 863 (1911).

<sup>1)</sup> Natürliche Camphene können, wie Wallach (diese Annalen 357, 79 [1907]) gezeigt hat, einen so niedrigen Schmelzpunkt besitzen.

<sup>2)</sup> Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 145 (1892).

punkt wieder zu 45° (korr.). Durch die Behandlung mit metallischem Natrium wird also Camphen nicht verändert.

Drehung:  $[\alpha]_D^{22} = -18,94^\circ$  (10prozentige äthylalkoholische Lösung).<sup>1)</sup>

### Reduktion von Camphen nach Sabatier und Senderens.

Zur Reduktion diente auf Bimssteinstückchen vertheiltes, bei 280—320° reduziertes Nickel<sup>2)</sup>. Das gereinigte Camphen (132 g) wurde in einem Ölbad auf 160—170° erhitzt. Ein Wasserstoffstrom trieb den Kohlenwasserstoff durch ein kurzes, weites Verbindungsrohr über den auf 170—190° erhitzten Katalysator. Die austretenden Dämpfe wurden in einen Fraktionskolben als Vorlage geleitet, dessen aufwärts gebogenes Ansatzrohr, mit einem Kühlmantel versehen, als Rückflußkühler diente. Daran schloß sich ein in Wasser tauchendes Gasableitungsrohr. Der Wasserstoffstrom wurde so reguliert, daß am Ende des Apparates ab und zu noch Blasen unabsorbierten Wasserstoffs entwichen. Das Reaktionsprodukt war in Aussehen und physikalischen Eigenschaften dem Camphen sehr ähnlich. Es wurde noch zweimal über das Nickel geleitet, was jedesmal 4—6 Stunden dauerte (190—200°). Dabei fand fast keine Wasserstoffabsorption mehr statt. Das Reaktionsprodukt gab bei der Fraktionierung 9 g Vorlauf von 160,5—161,5° und 76 g Hauptmenge von 161,5—163° ohne Rückstand. Beide Fraktionen enthielten noch kleine Mengen einer Flüssigkeit, der Vorlauf jedoch mehr als die Hauptfraktion. Eine schwach gefärbte essigsäure Permanganatlösung wurde von dem Reduktionsprodukt erst nach einigen Minuten entfärbt<sup>3)</sup>, etwas rascher vom Vorlauf.

<sup>1)</sup> Es sei erwähnt, daß eine Pyridin-Permanganat-Sodalösung durch Camphen (in Pyridin) nicht momentan entfärbt wird.

<sup>2)</sup> Näheres siehe P. Lipp, a. a. O. und G. Surabekoff, Dissertation Technische Hochschule München 1909.

<sup>3)</sup> Ein weit schärferes Kriterium für die Reinheit des Isocamphans bietet sein Verhalten zu Brom. Eine schwach weingelb

Da Camphen Permanganat in Essigsäure momentan reduziert, schien die Hauptmenge reines Hydrogenisationsprodukt, wenigstens frei von Camphen zu sein. Sie wurde nochmals sorgfältig über Natrium fraktioniert und siedete ohne Rückstand bei  $163,5\text{--}164,5^\circ$  (korr., 716 mm). Schmelzp.  $34\text{--}36^\circ$ .

I.	0,2006 g	gaben	0,6401 $\text{CO}_2$	und	0,2435 $\text{H}_2\text{O}$ .
II.	0,1432 g	„	0,4555 $\text{CO}_2$	„	0,1732 $\text{H}_2\text{O}$ .
III.	0,1284 g	„	0,4078 $\text{CO}_2$	„	0,1527 $\text{H}_2\text{O}$ .
IV.	0,1777 g <sup>1)</sup>	„	0,5650 $\text{CO}_2$	„	0,2131 $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für		Gef.			
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	I	II	III	IV
C	88,13	86,84	87,03	86,75	86,62	86,71
H	11,87	13,16	13,58	13,53	13,30	13,41

1 Mol. Camphen addiert also quantitativ 2 At. Wasserstoff. Da ferner der flüssige und der feste Teil die gleiche Zusammensetzung haben und nach der Analyse weder auf beigemengtes Camphen noch auf eine Verunreinigung durch höher hydrierte Produkte geschlossen werden kann, so liegen Isomere vor. Zu ihrer Trennung wurden 57 g der Hauptfraktion wiederholt zwischen Filtrierpapier in der Schraubenpresse abgepreßt. Es hinterblieben 42 g festes Isocamphan.

### I. *Flüssiges Isocamphan.*

Dem zur Pressung verwendeten Filtrierpapier ließen sich im Extraktionsapparate durch Äther 12—15 ccm eines schwach gelb gefärbten Öles entziehen. Beim Fraktionieren über Natrium gingen bei  $160\text{--}162^\circ$  7,4 g Substanz über, deren letzte Anteile schon im Kühlrohr erstarrten. Das Destillat bestand demnach aus einer Lösung von festem Isocamphan in flüssigem. Ich ließ es in einer Kältemischung erstarren und preßte dann bei

---

gefärbte Lösung von Brom in Chloroform darf von Isocamphan erst nach einigen Minuten entfärbt werden. Die reinsten Präparate nehmen auch nach tagelangem Stehen kein Brom auf.

<sup>1)</sup> Vom flüssigen Teil des Vorlaufs.



0° ab. Das so gewonnene flüssige Produkt wurde wieder analysiert.

0,2336 g gaben 0,7410 CO<sub>2</sub> und 0,2809 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Gef.
<b>C</b>	86,84	86,53
<b>H</b>	13,16	13,45

Die Übereinstimmung dieses Resultates mit der Analyse des oben erwähnten Vorlaufes macht die Identität beider Körper wahrscheinlich.

Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = +1^{\circ}15'$  (10 prozentige methylalkoholische Lösung).

Spez. Gew. des flüssigen Isocamphans  $d_4^{20} = 0,8524$ ;  $n_D = 1,45733$  (20,0°); daraus  $R_D = 44,18$ . Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>: 43,93.

## II. Festes Isocamphan.

Der Preßrückstand war in Äthylalkohol, Benzol, Essigester, Aceton und Ligroin viel zu leicht löslich, um ihn daraus mit Vorteil umkrystallisieren zu können. Etwas schwerer löslich war er in Methylalkohol. Das Isocamphan krystallisiert daraus beim Erkalten der heißen Lösung in zarten, dendritischen Aggregaten, die denen des Camphens genau gleichen und den Chlorammoniumkrystallen ähneln.<sup>1)</sup> Nach viermaligem Umkrystallisieren war Konstanz des Schmelzpunktes eingetreten. Leider ist diese Methode der Reinigung sehr unökonomisch; denn am Schlusse war noch etwa 1 g Substanz vorhanden, das, getrocknet und über Natrium destilliert, auf 0,6 g zusammenschrumpfte. Schmelzp. 65 bis 67° (korr.). Eine 5 prozentige methylalkoholische Lösung zeigte sich im 1-dm-Rohr vollkommen inaktiv.

Die beiden Reduktionsprodukte sind also keine optischen Isomeren; denn die geringfügige Drehung des flüssigen Isocamphans von 1°15' kommt kaum in Betracht.

<sup>1)</sup> Vgl. auch die krystallographische Beschreibung des Semmlerschen Kohlenwasserstoffes C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 778. (1900).

Um zu ermitteln, ob das flüssige  $C_{10}H_{18}$  nur das Hydrierungsprodukt einer Verunreinigung des aus Pinenchlorhydrat dargestellten Camphens ist, oder ob es ein stereoisomeres Isocamphan darstellt, wurde ein „Camphen aus Isoborneol“, bei dem man noch am meisten Gewähr für die Einheitlichkeit des Produktes hat, in Arbeit genommen. 500 g Camphen (Schmelzp.  $47-49^{\circ}$ , Kahlbaum) lieferten bei der Reinigung nach Brühl<sup>1)</sup> 230 g reinstes Camphen von folgenden Eigenschaften: Schmelzpunkt glatt  $50^{\circ}$  (korr.), Siedep.<sub>712</sub>  $156,3-156,7^{\circ}$  (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = +0,52^{\circ}$  (10 prozentige äthylalkoholische Lösung), es war also so gut wie inaktiv.

223 g dieses Camphens wurden, wie oben beschrieben, mit Wasserstoff und Nickel reduziert. Nach zweimaligem Durchleiten durch die Reduktionsröhre zeigte das Reaktionsprodukt einen unscharfen Schmelzp.  $43-50^{\circ}$ . Flüssige Anteile wurden im Gegensatz zur ersten Darstellung von Isocamphan aus unreinerem Ausgangsmaterial nicht beobachtet. Die Fraktionierung unter Anwendung eines einfachen Kugelaufsatzes ergab (korr., 725 mm) 30 g Vorlauf ( $164,1-164,5^{\circ}$ ), Schmelzp.  $47-53^{\circ}$ , 179 g Hauptfraktion ( $164,5-165,1^{\circ}$ ) und 10 g Rückstand ( $165,1-165,5^{\circ}$ ), Schmelzp.  $47-53^{\circ}$ , zusammen 219 g gleich 97 Proz. der Theorie.

0,3135 g (Vorlauf) gaben 0,9979  $CO_2$  und 0,3713  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,84	86,81
H	13,16	13,25

Daraus und aus der Gleichheit der oben angeführten Schmelzpunkte ergibt sich, daß nach dieser Methode in nahezu quantitativer Ausbeute analysenreines Hydrogenisationsprodukt erhalten wird. Vorlauf und Hauptfraktion gaben beim Abpressen in der Schraubenpresse nur mehr Spuren eines Öles an das Filtrierpapier ab. Das abgepreßte Isocamphan diente zu den später beschriebenen

<sup>1)</sup> a. a. O.

weiteren chemischen Untersuchungen. 50 g davon wurden aber noch weiter gereinigt durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz. Zur Entfernung des Methylalkohols wurde mit Wasserdampf übergetrieben, dann mit Ätzkali und Natrium getrocknet und rektifiziert. Die Gesamtmenge ging bei 164,5° (korr. 709 mm) über und schmolz bei 61,5–63° korr. Ausbeute 12 g.

### Reduktion des Camphens nach der Methode von S. Fokin.<sup>1)</sup>

50 g inaktives Camphen (Schimmel & Co.) vom Schmelzp. 48–50°, gelöst in 100 ccm absolutem Äther, wurden bei Anwesenheit von 5 g Platinmohr<sup>2)</sup> unter energischem Rühren mit reinem Wasserstoff gesättigt. Nach 7 Stunden zeigte sich eine herausgenommene Probe schon ziemlich beständig gegen Brom in Chloroformlösung. Nach weiteren 5 Stunden hatte sich in der Beschaffenheit des Reaktionsproduktes nichts mehr geändert. Ich dekantierte vom Platinmohr und fraktionierte den Ätherrückstand, wobei die gesamte Menge von 163,8 bis 165° (korr., 713 mm) übergang, die Hauptmenge bei 163,8–164°. Schmelzp. 61–63° (korr.); Ausbeute 41,1 g. Zur weiteren Reinigung wurde dreimal aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert, dann mit Wasserdampf übergetrieben, mit Ätzkali getrocknet und über Natrium destilliert. Siedep. 164° (korr.), Schmelzp. 63–64,5° (korr.); Ausbeute 12 g.

I. 0,2484 g gaben 0,7924 CO<sub>2</sub> und 0,2880 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1669 g „ 0,5334 CO<sub>2</sub> „ 0,1935 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	I	II
C	86,84	87,00	87,16
H	13,16	12,97	12,97

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1496 (1909); Zeitschr. f. analyt. Chem. **48**, 337 (1909).

<sup>2)</sup> Nach O. Loew, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 289 (1890) dargestellt.

*Optisch aktives Isocamphan.*

36,5 g 1-Camphen ( $[\alpha]_D^{20} = -80,7^\circ$ ; Schmelzp. 44 bis 45,5 $^\circ$ ) absorbierten in ätherischer Lösung, mit 6 g Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, unter schwacher Erwärmung annähernd 7,0 Liter Wasserstoff (ber. 6,54 Liter [750 mm, 20 $^\circ$ ]). Die Isolierung und Reinigung des Reduktionsproduktes wurde wie oben vorgenommen. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt bei 62–63 $^\circ$  (korr.) konstant; Siedep.<sub>750</sub> 166–166,5 $^\circ$  (korr.).

0,1646 g gaben 0,5260 CO<sub>2</sub> und 0,1898 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Gef.
C	86,84	87,15
H	13,16	12,91

Eine 20 prozentige Lösung in Benzol ( $d_4^{20} = 0,8726$ ) zeigte im 2,2 dm-Rohr eine Rechtsdrehung von  $\alpha = 3^\circ 20'$ . Daraus  $[\alpha]_D^{20} = +8,68^\circ$  (also Umkehr der Drehrichtung).

*Physikalische Eigenschaften des festen Isocamphans.*

Sowohl das aktive, als auch das razemische Isocamphan stellt, aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt, einen in seiner Konsistenz an Paraffin erinnernden, farblosen Körper dar. Sein Aussehen ist dem reinen Camphens täuschend ähnlich; sein Geruch erinnert gleichfalls an den dieses Terpens, nur ist er viel schwächer. Sowohl aus methylalkoholischer Lösung als auch durch Sublimation wird es in den schon beschriebenen, farnkrautähnlichen, zarten Krystallen erhalten. Schon bei Zimmertemperatur ist Isocamphan ganz enorm leicht flüchtig. eine Eigenschaft, die beim Arbeiten damit besondere Vorsicht erheischt. Es siedet bei 164 $^\circ$  (korr. 713 mm) und schmilzt bei etwa 63 $^\circ$ . Trotz der bedeutenden Dampftension bei gewöhnlicher Temperatur liegt aber der Siedepunkt des gesättigten Kohlenwasserstoffs um etwa 7 $^\circ$  höher als der des Camphens. Es widerspricht dies der Regel, daß durch die Einführung von Wasserstoff in eine ungesättigte Verbindung der Siedepunkt

derselben herabgedrückt wird. Hauptsächlich aus diesem Grunde auch bezweifelt Semmler, daß dem Pinan, Isocamphan usw. noch das Skelett des entsprechenden Terpens zukommt. Nun ist aber für das Pinan, das ebenfalls 9–10° höher siedet als Pinen, von E. Schenk durch Oxydation zu Terebinsäure ziemlich sicher nachgewiesen worden, daß ihm noch der Tetroceanring zugrunde liegt.<sup>1)</sup> Und schließlich „hat der bloße Vergleich der Siedepunkte, die ja nur sozusagen zufällig herausgegriffene Punkte der ganzen Siedekurve bedeuten, auf hohen wissenschaftlichen Wert kaum Anspruch zu erheben.“<sup>2)</sup> Durch eine etwaige Verdoppelung des Molekül ist der hohe Siedepunkt auch nicht zu erklären; denn die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab für M 141,98; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>: 138,18.

Spez. Gewicht des inaktiven Isocamphans  $d_{4}^{27} = 0,82757$ .

$n_D = 1,43982$ ;  $n_D = 1,44186$ ;  $n_{G'} = 1,45239$  (bei 67,0°).<sup>3)</sup> Daraus

Molekularrefraktion und -dispersion:

	Gef.	Ber.	Differenz
$R_a$	43,99	43,50	+ 0,49
$R_\gamma$	45,08	44,54	+ 0,54
$R_D$	43,96	43,93	+ 0,03
$R_\gamma - R_a$	1,088	1,038	+ 0,05

Wir haben es also in der festen Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> mit einem *gesättigten, bicyclischen* Kohlenwasserstoff zu tun; denn bei dem Verhältnis Kohlenstoff:Wasserstoff, wie es hier vorliegt, ist eine monocyclische oder gar kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome *ohne* Doppelbindung ausgeschlossen. Bemerkenswert scheint mir noch, daß die Werte für  $R_D$  und  $R_\gamma - R_a$  nahezu mit den theoretischen übereinstimmen. Die Exaltationen,

<sup>1)</sup> Dissertation Technische Hochschule München 1909.

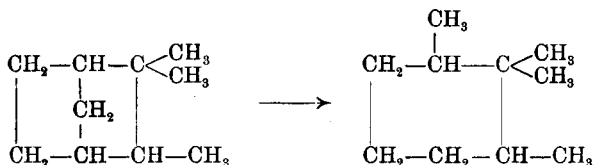
<sup>2)</sup> W. Nernst und A. Hesse, Siede- und Schmelzpunkt usw. Braunschweig 1893 S. 64. Vgl. übrigens auch die entsprechenden Konstanten des Hexamethylens und Benzols oder des Bornylens und Camphans.

<sup>3)</sup> mit Korrektur für das Glasprisma.

welche Brühl bei der Bestimmung der refraktometrischen Konstanten für das Camphen erhielt<sup>1)</sup> (für  $R_a$ : + 0,52; für  $R_D$ : + 0,33), sind also lediglich durch die semi-cyclische Doppelbindung des Camphens veranlaßt und nicht etwa durch das eigentümliche bicyclische System, in Übereinstimmung mit den Regeln, die Auwers und Eisenlohr jüngst für spektrochemische Konstitutionsbestimmungen aufgestellt haben.<sup>2)</sup>

*Versuch zur Reduktion des Isocamphans.*

Berthelot erhielt aus Pinen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Druck eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}$ .<sup>3)</sup> Über die Konstitution derselben ist nichts Näheres angegeben; wir müssen aber in ihr einen monocyclischen hydroaromatischen Kohlenwasserstoff annehmen. Wahrscheinlich durchläuft dabei die Reduktion als Zwischenstufe das Pinan. Es war daher zu erwarten, daß man, ganz analog, vom Isocamphan ausgehend durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck zu einem Isomeren des Hexahydrocymols gelangt:



Von den zahlreichen zu diesem Zwecke unternommenen Versuchen sei nur einer ausführlicher beschrieben. 2 g Isocamphan wurden mit 14 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,93), in der 1 g Jod aufgelöst

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 163 (1892).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910). Vgl. auch Wallach, diese Annalen **347**, 319 (1906).

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. **11**, 18 (1869). Vgl. auch v. Baeyer, diese Annalen **155**, 276 (1870); Orloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1883**, I, 44.

war<sup>1)</sup>, in der Bombe 8—9 Stunden auf 240—250° und 5 Stunden auf 290—295° erhitzt. Beim Öffnen war der Überdruck verhältnismäßig schwach. Die entweichenden Gase brannten unter Bildung einer Stichflamme, in deren Verbrennungsprodukten sich nur CO<sub>2</sub> aber kein Jod (von abgespaltenem Jodmethyl herrührend) nachweisen ließ. Das Reaktionsprodukt war flüssig und besaß einen ausgesprochenen Petroleumgeruch. Mit Wasser und Natronlauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert gab es: Vorlauf (154,5—157,5°), Hauptfraktion (157,5—160,5°) und geringe Mengen eines fluoreszierenden Rückstands. Spez. Gewicht der Hauptfraktion:  $d_4^{20} = 0,8344$ .

0,1693 g gaben 0,5402 CO<sub>2</sub> und 0,1974 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	Gef.
C	86,84	86,98	87,02
H	13,16	13,02	13,04

Molekulargewicht (Gef. 138,0 u. 137,1 [nach V. Meyer], ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>: 138,2; für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>: 124,2) und Molekularrefraktion (Gef. R<sub>D</sub> = 45,26, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>: 39,33) schlossen die Formel C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> aus.

Es bleibt also in der Tat keine andere Erklärung mehr übrig, als anzunehmen, daß festes Isocamphan beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck isomerisiert, nicht aber weiter hydriert wird. Das entstehende Produkt ist außerdem nicht einheitlich. Darauf weisen sowohl der unscharfe Siedepunkt, wie die ziemlich großen Unterschiede, welche die Präparate verschiedener Darstellung in ihren physikalischen Konstanten zeigten, hin. Das Plus an Kohlenstoff und Minus an Wasserstoff in der oben angeführten Analyse dürfte wohl auf die Anwesenheit geringer Mengen von Benzolderivaten zurückzuführen sein.

<sup>1)</sup> Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Anwesenheit freien Jods die Reaktion günstig beeinflusst. Vgl. auch v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 2, 21 (1869).

**Oxydation des Isocamphans mit Kaliumpermanganat.**

Nach Sabatiers Angabe soll<sup>1)</sup> sich das „hydrure de camphène“ schon beim Stehen an der Luft durch Oxydation allmählich bräunen. Ich habe dies beim Isocamphan (auch bei seinem flüssigen Isomeren) nicht beobachtet, vielmehr gefunden, daß es gegen die meisten gebräuchlichen Oxydationsmittel recht widerstandsfähig ist.

Chromtrioxyd in Eisessiglösung erwies sich als zu träge. Mit etwas Benzol verflüssigt und mit wäßriger Permanganatlösung bei 80° geschüttelt, wird der Kohlenwasserstoff nur sehr langsam angegriffen. Eine Acetonpermanganatlösung wirkt überhaupt nicht auf Isocamphan ein. Am günstigsten noch verläuft die Oxydation mit Permanganat in verdünnt essigsaurer Lösung. 10 g Isocamphan wurden in 50 prozentiger Essigsäure gelöst und mit etwas fein pulverisiertem Permanganat versetzt. Ich erwärmte auf dem Wasserbade, bis sich der Beginn der Reaktion durch eine schwache Kohlendioxydentwicklung bemerkbar machte, und setzte dann ohne äußere Wärmezufuhr den Rest des Permanganats (im ganzen 23 g entsprechend 3 At. Sauerstoff) in solchem Tempo zu, daß die Reaktion durch die dabei entwickelte Wärme von selbst in Gang erhalten wurde. Schließlich erhitzte ich noch 2 Stunden auf dem Wasserbad. Mit Wasserdampf ließ sich aus der schwach alkalisch gemachten Lösung zunächst ein nach Campher riechender Anteil übertreiben, dann eine Fraktion, die Aussehen und Geruch des Isocamphans besaß. Beide Fraktionen wurden vom wäßrigen Destillat abfiltriert, auf Ton abgepreßt und in geschmolzenem Zustand mit Sulfat getrocknet.

Fraktion I: Schmelzp. 49—53°. 0,1919 g gaben 0,5829 CO<sub>2</sub> und 0,2088 H<sub>2</sub>O = 82,84 Proz. C und 12,17 H (Summe 95,01).

Fraktion II: Schmelzp. 54—58°. 0,2180 g gaben 0,6941 CO<sub>2</sub> und 0,2564 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 132, 1256 (1901).



	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,84	86,83
H	13,16	13,16

Der flüchtigste Teil der Oxydationsprodukte ist also sauerstoffhaltig, während Fraktion II aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht.

Aus dem wäßrigen Destillat ließen sich durch Ausäthern etwa 0,5 g eines schwach gelb gefärbten Öles mit Camphergeruch gewinnen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde durch Filtrieren vom Manganschlamm befreit. Dieser enthielt keine organische Substanz mehr. Das alkalische Filtrat wurde angesäuert und neunmal ausgeäthert. Der Äther hinterließ eine honigartige, gelbe Masse, die von geringen Mengen Essigsäure im Vakuumexsiccator über Ätzkali befreit wurde. Der Rückstand löste sich langsam in Sodalösung und konnte durch Ansäuern seiner Lösung wieder ausgefällt werden.

Dem wiederholt mit Salzsäure eingedampften und getrockneten Rückstand der Wasserdampfdestillation ließen sich mit absolutem Alkohol nur Spuren von essigsaurem Natrium entziehen.

Da die Ausbeute an den einzelnen Oxydationsprodukten sehr schlecht war, führte ich einen Oxydationsversuch unter Bestimmung der dabei entstehenden Kohlensäure quantitativ durch, soweit dies bei der großen Flüchtigkeit dieser Körper überhaupt möglich ist: etwa 11 Proz. Isocamphan wurden zu  $CO_2$  verbrannt, während fast 60 Proz. unverändert wieder zurückgewonnen werden konnten.

Trotz Abänderung der Versuchsbedingungen (tiefere Temperatur, Permanganatüberschuß, Ausäthern der Säure im Hagemannschen Extraktionsapparat) konnten die Ausbeuten nicht verbessert werden.

#### A. Die neutralen Oxydationsprodukte.

Fraktion I der Wasserdampfdestillation wurde mit Hydroxylaminchlorhydrat angesetzt. Das entstandene

Oxim bildete jedoch eine farblose, zähe Masse, die auch nach Monaten nicht erstarrte. Das aus dem wäßrigen Destillate der Wasserdampfdestillation gewonnene Öl war unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Bei  $160^{\circ}$  begann es sich zu bräunen und gegen  $200^{\circ}$  siedete es unter lebhafter Zersetzung. 0,5 g wurden in alkoholischer Lösung auf Semicarbazon verarbeitet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein Öl aus, das rasch erstarrte. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert bildete das Semicarbazon ziemlich große, farblose Blättchen von Wetzsteinform, an einer Spitze schräg zugeschärft. Der Schmelzpunkt schwankte je nach der Darstellung zwischen  $195^{\circ}$  und  $202^{\circ}$  (unter schwacher Gasentwicklung). Aus einer Mutterlauge ließ sich eine zweite Krystallisation erhalten, die bei  $216^{\circ}$  schmolz und auch nicht mehr die charakteristische Krystallform des obigen Semicarbazons zeigte. Dieser zweite Körper stellte, aus Wasser umkrystallisiert, kleine weiße Blättchen vom Schmelzpt.  $218^{\circ}$  dar. Wahrscheinlich liegt hier das Semicarbazon des Camphenilons vor, dessen Schmelzpunkt Jagelki zu  $220 - 222^{\circ}$  angibt.<sup>1)</sup>

*Semicarbazon, Schmelzpunkt etwa  $200^{\circ}$ , bei  $105^{\circ}$  getrocknet:*

- I. 0,1187 g gaben 0,2694  $\text{CO}_2$  und 0,1005  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1582 g „ 0,3595  $\text{CO}_2$  „ 0,1314  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1060 g „ 20,7 ccm Stickgas bei  $18,8^{\circ}$  u. 706 mm Druck.

	Ber. für		Gef.		
	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$	I	II	III
C	63,10	61,49	61,90	61,98	—
H	9,22	8,80	9,47	9,29	—
N	20,08	21,52	—	—	20,83

Die gefundenen Werte nähern sich also den theoretischen für die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ . Diese ist aber das Semicarbazon des Camphenilanaldehyds.

Zum Zwecke der Identifizierung stellte ich dieses bisher nicht bekannte Derivat dar. Schon Jagelki suchte es zu gewinnen; er bekam aber kein festes Pro-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1499 (1899).

dukt.<sup>1)</sup> 2 g Camphenilanaldehyd wurden in Alkohol gelöst, mit 1,26 g Semicarbazidchlorhydrat in wäßriger und 1,3 g Kaliumacetat in alkoholischer Lösung versetzt, über Nacht verschlossen stehen gelassen und dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols mit Wasser ausgefällt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bildete es farblose Täfelchen von rautenförmigem Umriß, die oft zu großen, kammartigen Aggregaten verwachsen waren. Auslöschungsschiefe etwa  $26^\circ$ , optisch zweiachsig. Schmelzpunkt  $192^\circ$  unter schwacher Gasentwicklung. Ausbeute 2 g (Theorie 2,75 g.)

0,2213 g gaben 38,2 ccm Stickgas bei  $19,3^\circ$  und 718 mm Druck.

0,1409 g verloren bei  $109^\circ$  0,0117  $H_2O$ .

Ber. für  $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2 + H_2O$ .

	Ber.	Gef.
N	18,49	18,67
$H_2O$	7,93	8,34

Vergleicht man nun die Eigenschaften des aus den Oxydationsprodukten des Isocamphans erhaltenen Semicarbazons mit denen des Camphenilanaldehyd- und des Camphenilonsemicarbazons (s. S. 290), so kommt man zu dem Schlusse, daß das Semicarbazon vom Schmelzpunkt etwa  $200^\circ$  kein ganz einheitliches Produkt ist, sondern einem Gemisch des Aldehyds mit dem Keton entspricht. Der Schmelzpunkt, sowie die Analysenzahlen sprechen dafür.

#### B. Die sauren Oxydationsprodukte (Camphenilansäuren).

Der oben erwähnte Säuresirup erstarrte nur bei einer einzigen Darstellung nach einigen Tagen. Sonst gelang die Isolierung einer krystallisierten Säure nur mit Hilfe des Kalksalzes. Der Sirup wurde in wenig Alkohol gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und mit Kalkmilch alkalisch gemacht. Nach dem Entfernen des überschüssigen Kalkes als Carbonat wurde das Filtrat eingedampft. Dabei zeigte sich, daß das Kalksalz in

<sup>1)</sup> Dissertation, Universität Rostock 1897.

der Hitze viel schwerer löslich ist als in der Kälte. Aus dem durch wiederholtes Anreiben mit Äther gereinigten Kalksalz gewann ich die Säure wieder als Sirup, der aber durch langsames Abdunsten des Alkohols aus seiner wäßrig-alkoholischen Lösung im Vakuum zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Säure bildete bis über 2 cm lange, farblose Säulen. Der Schmelzpunkt schwankte bei den einzelnen Präparaten verschiedener Darstellung zwischen 89° und 95°. Fast immer ließ sich aus den Mutterlaugen durch weiteren Wasserzusatz eine zweite Krystallisation Schmelzpt. 62—70° erhalten. Die Säure ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf läßt sie sich ziemlich leicht übertreiben und ist schon in geschmolzenem Zustand ganz erheblich flüchtig.

- I. 0,1740 g gaben 0,4555 CO<sub>2</sub> und 0,1447 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2108 g „ 0,5542 CO<sub>2</sub> „ 0,1766 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1681 g „ 0,4386 CO<sub>2</sub> „ 0,1453 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.		
		I	II	III
C	71,36	71,40	71,70	71,16
H	9,61	9,30	9,37	9,67

0,1158 g verbrauchten (Indikator: Phenolphthalein) 6,9 cem <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge. Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>.COOH: 6,9 cem.

0,1403 g verbrauchten 8,36 cem <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge. Ber. 8,35 cem.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Eisessig). Gef. 166,3. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: 168,2.

Damit war die Säure als einbasische Säure von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> charakterisiert. Ihr Schmelzpunkt, sowie die Löslichkeitsverhältnisse ihres Kalksalzes sprachen zunächst gegen die Annahme, daß Camphenilansäure vorlag. Nach Bredt und Jagelki<sup>1)</sup> ist nämlich das Kalksalz sowohl der Camphenilansäure, wie das der Isocamphenilansäure in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem. Nun entsteht aber, wie ich fand, beim kurzen Erhitzen einer *Mischung* kalt gesättigter wäßriger Lösungen

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **310**, 112 (1899).

von camphenilan- und isocamphenilansäurem Calcium ein kräftiger Niederschlag, der beim Erkalten langsam, aber fast vollständig wieder verschwindet. Damit war also sicher nachgewiesen, daß bei obiger Oxydation des Isocamphans ein Gemisch der beiden stereoisomeren Camphenilansäuren gebildet wird.

#### **Oxydation des Isocamphans mit Salpetersäure unter Druck.**

Von den zahlreichen, im Druckrohr vorgenommenen Oxydationsversuchen sei nur folgender ausführlicher geschildert.

Ich schloß 10 g Isocamphan, auf fünf Röhren verteilt, mit je 4 ccm Salpetersäure (1,4) — etwas mehr als drei Atomen Sauerstoff entsprechend — ein und erhitze auf 100° in vier Etappen, jedesmal den Überdruck herauslassend, 8½ Stunden lang. Die entweichenden Gase enthielten immer Kohlendioxyd. Das Reaktionsprodukt bildete ein dickflüssiges, pikrinsäuregelb gefärbtes Öl, das auf dem wäßrigen Teil schwamm. Um eine Trennung der Oxydationsprodukte zu erzielen, wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen, mit Natronlauge nahezu neutralisiert und mit Wasserdampf abgeblasen.

#### *A. Nicht flüchtige Oxydationsprodukte.*

Durch Ausäthern des angesäuerten Rückstandes der Wasserdampfdestillation wurden die sauren Bestandteile als ein braun gefärbtes, zähes Harz gewonnen, das auch nach Wochen nicht erstarrte (Ausbeute 3,47 g). Eine Trennung dieser Säuren ist nicht gelungen. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

#### *B. Flüchtige Oxydationsprodukte (Camphenitrosit, Camphenilnitrit, Camphenilon).*

Das wäßrige Destillat lieferte beim Ausäthern 7 g eines gelben Öles. Durch Vakuumdestillation im Kohlen säurestrom konnte es in folgende Fraktionen zerlegt werden:

- I. 54—135° (15 mm): in der Vorlage erstarrender, farbloser Körper mit intensivem Camphergeruch (14 Proz. vom Ausgangsmaterial).
- II. 135—155°: intensiv gelb gefärbtes Öl, schied beim Abkühlen einen aus feinen, federförmigen Krystallen bestehenden Bodenbelag aus (20 Proz.).
- III. Rückstand, dickflüssiges, schwarzbraunes Harz, erstarrte auch nach langem Stehen nicht und wurde deshalb verworfen.

*I. Fraktion.* Je 3 g wurden in alkoholischer Lösung auf Oxim verarbeitet. Beim Abdestillieren des überschüssigen Alkohols gingen nicht unbeträchtliche Mengen unveränderten Isocamphans mit über. Der Kolbenrückstand schied beim Verdünnen mit Wasser das Oxim als farblose, schleimige Masse ab. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in seine stark abgekühlte alkalische Lösung fiel das Oxim zwar fest aus, wurde aber bei Zimmertemperatur wieder teigig. Zur weiteren Reinigung einer Wasserdampf- und zweimaligen Vakuumdestillation unterworfen, ging die gesamte Menge zwischen 117° und 121° (9 mm) über und erstarrte zu einer fast weißen, durchscheinenden Masse von sehr charakteristischem Geruch; Schmelzp. 83—85°. Semmler gibt für das Camphenilonoxim Siedep.<sub>14</sub> 128—129°, Schmelzp. 109° an.<sup>1)</sup>

0,1828 g gaben 0,4712 CO<sub>2</sub> und 0,1676 H<sub>2</sub>O.

0,1559 g „ 12,7 ccm Stickstoff von 20,5° bei 707 mm Druck.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON

Gef.

C	70,59	70,30
H	9,81	10,25
N	9,15	8,64

Trotzdem konnte nicht daran gezweifelt werden, daß die I. Fraktion der Hauptsache nach aus Camphenilon besteht.

*II. Fraktion.* Diese ließ sich durch wiederholtes, langsames Destillieren im Vakuum in ein grüngelbes Öl und einen größtenteils erstarrenden Körper zerlegen. Das Öl zeigte einen Siedep.<sub>10 mm</sub> 130—142° und lieferte

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 248 (1909).

bei der Analyse Zahlen, die gut mit den von der Formel  $C_{10}H_{17}NO_2$  verlangten Werten übereinstimmten. Trotzdem war es keine Nitroverbindung, wie ursprünglich vermutet. Es gab weder die Reaktion auf primäre, noch die auf sekundäre Nitrokörper. Beim Durchschütteln seiner trocknen ätherischen Lösung mit konzentrierter, wäßriger Kalilauge schied sich unter Erwärmen fast momentan ein dunkelockerfarbiger, amorpher Niederschlag ab, der mit Äther gründlich gewaschen wurde. Diese ätherischen Auszüge ließen einen festen Körper zurück. Wiederholt umkrystallisiert, bildete er Blättchen vom Schmelzp.  $64-65^{\circ}$  (korr.). Weiter unten werde ich auf ihn zurückkommen. Das Kaliumsalz war leicht in Wasser mit hellbrauner Farbe löslich. Beim Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Äther färbte sich dieser blaugrün. Die Farbe machte bald einem Meergrün und dann einem Olivgrün Platz, Erscheinungen, die für das Camphennitrosit<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{16}N_2O_3$  charakteristisch sind. Wegen seiner großen Vergänglichkeit gelang es jedoch nicht, diesen Körper zu isolieren. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellbrauner Sirup, der neben den Zersetzungsprodukten des Camphennitrosites noch eine Säure enthielt. Mit Sodalösung ging nämlich der größte Teil des Sirups in Lösung. Die Sodalösung schied beim Ansäuern eine bräunliche, feste Säure ab. Durch Wasserdampfdestillation gereinigt und aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, bildete sie perlmutterglänzende, dünne Blättchen vom Schmelzp.  $145-146^{\circ}$ , optisch zweiachsig. Diese Eigenschaften stimmen überein mit denen der *Dehydroxycamphenilansäure*. Nach Wagner<sup>2)</sup> liegt ihr Schmelzpunkt bei  $147,5-148^{\circ}$ , nach Komppa und Hintikka<sup>3)</sup> bei  $148^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Jagelki, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1500 (1899).

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. **1897**, I, 1056. In diesem Referat ist für die Krystallform fälschlicherweise „rhomboedrisch“ statt „rhombisch“ angegeben. Genaue krystallographische Daten bei St. Moycho, Dissertation Göttingen 1905, S. 39.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2747 (1908).

Der aus Fraktion II isolierte feste Körper stellte, auf Ton abgepreßt, ein schwach gelb gefärbtes, feinkristallinisches Pulver dar (Ausbeute 8 Proz.). Aus wäßrigem Methylalkohol ließ es sich in rautenförmigen Blättchen gewinnen, die ganz schwach schwefelgelb gefärbt waren und bei 64—65° (korr.) schmolzen.

I. 0,1034 g gaben 0,2502 CO<sub>2</sub> und 0,0798 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2009 g „ 0,4844 CO<sub>2</sub> „ 0,1542 H<sub>2</sub>O.

III. 0,2500 g „ 18,0 ccm Stickgas bei 21,5° u. 722 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N	I	II	III
C	66,22	65,99	65,76	—
H	8,39	8,58	8,59	—
N	7,73	—	—	7,79

Zusammensetzung und Schmelzpunkt wiesen auf das von Jagelki entdeckte „Camphenilnitrit“ hin.<sup>1)</sup> Jagelki gibt nämlich den Schmelzpunkt desselben bei 66° an, Bredt und May<sup>2)</sup> bei 67°. In der Tat lieferte mein Produkt beim schwachen Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine „kirschrote“ Lösung, eine Reaktion, die für das Camphenilnitrit charakteristisch ist. Dieses „Nitrit“ wird weder von verdünntem wäßrigen Alkali, noch von konzentriertem in der Kälte angegriffen. Die kirschrote schwefelsaure Lösung zeigte keine Spur von einer Reaktion auf salpetrige Säure. Das Nitrit liefert dagegen die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Es addiert in Chloroformlösung kein Brom. Zur weiteren Identifizierung führte ich das Camphenilnitrit nach den Angaben Jagelkis<sup>3)</sup> in Camphenilon über. 1 g Substanz wurde durch einstündiges Kochen mit konzentriertem alkoholischem Kali zerlegt. Die Endprodukte der Zersetzung bestanden im wesentlichen aus Kohlendioxyd und Ammoniak. Salpetrige Säure konnte nicht nachgewiesen werden, ebensowenig ein Amin. Das mit Äther extrahierte Keton ging unter 9 mm Druck bei etwa 68° als

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1499 (1899).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **1909**, 1265.

<sup>3)</sup> a. a. O.



leicht erstarrender, farbloser Körper über (0,4 g), Schmelzpunkt 38—39° (korr.). Von diesem wurde in gewöhnlicher Weise das Semicarbazon hergestellt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 220—221° unter schwacher Zersetzung schmolz: stark glänzende, blättrige Krystalle von rautenförmigem Umriß, oft zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen verwachsen, gerade Auslöschung, optisch zweiachsig.

0,0779 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 19° und 723 mm Druck.

Ber. für  $C_{10}H_{17}ON_3$

Gef.

N

21,52

21,62

### Oxydation des Isocamphans mit Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck.

Auch ohne Anwendung eines Überdrucks gelingt es Isocamphan mittels konz. Salpetersäure vollständig, wenn auch langsam, zu oxydieren (selbst verdünnte Salpetersäure greift den Kohlenwasserstoff allmählich an).

Ich erhitzte 40 g Isocamphan mit 200 g Salpetersäure (1,4 g spez. Gewicht) in einem Kolben mit eingeschlifftenem Kühlrohr auf siedendem Wasserbad 12 bis 13 Stunden lang. Mit dem Einsetzen der Reaktion trat die Entwicklung von Stickoxyden ein.<sup>1)</sup> Daneben entwich auch etwas Kohlendioxyd während des ganzen Prozesses. Beim Abkühlen des Kolbeninhaltes schwamm auf der Oxydationsflüssigkeit eine gelbe Ölschicht. Diese wurde vom wäßrigen Teil getrennt.

#### A. In Wasser unlösliche Oxydationsprodukte (Camphenitrit, Camphennitrosit, Camphenilon).

Zur Aufarbeitung des gelben Öles modifizierte ich die S. 293 angegebene Trennungsmethode etwas. Es wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Pottasche-

<sup>1)</sup> Bei der Oxydation von Camphen dagegen lösen sich die Reduktionsprodukte der Salpetersäure mit grüner Farbe im Camphen und dann erst beginnt die Weiteroxydation der stickstoffhaltigen Additionsprodukte. Siehe W. Jagelki, Dissertation Universität Rostock 1897, S. 18.

ösung mehrmals bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung durchgeschüttelt. Die vereinigten Pottascheauszüge lieferten beim Ansäuern ein fast farbloses, dickliches Öl. Diese in Wasser unlösliche Säure konnte zwar nicht in reinem Zustand gewonnen, aber durch die Darstellung eines Semicarbazons als Ketonsäure charakterisiert werden. Dehydroxycamphenilansäure ließ sich diesmal nicht nachweisen.

Die im Äther enthaltenen neutralen Reaktionsprodukte bestanden wie bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Druck aus Camphennitrosit, Camphenilnitrit und Camphenilon. Da die S. 294 mitgeteilten Analysen des Camphenilonoxims einiges zu wünschen übrig lassen, stellte ich noch das Semicarbazon dieses Ketons dar. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol 221—222° unter schwacher Zersetzung. Semmler gibt 223° an.<sup>1)</sup>

0,1941 g gaben 0,4390 CO<sub>2</sub> und 0,1550 H<sub>2</sub>O.

0,1502 g „ 29,3 ccm Stickgas bei 19° und 727 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub>	Gef
C	61,49	61,68
H	8,80	8,93
N	21,52	21,45

B. *In Wasser lösliche Oxydationsprodukte*  
(*Isocamphoronsäure, Carboxylapocamphersäure*).

Der wäßrige Teil der Oxydationsprodukte wurde zunächst mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat enthielt nur Spuren von Camphenilon und von den stickstoffhaltigen Körpern, aber keine Säure. Den Kolbenrückstand dampfte ich auf dem Wasserbad ein. Dabei blieb schließlich eine goldgelbe, zähsirupöse Masse zurück. Durch wiederholtes Eindampfen mit wenig Wasser ließ sich die Salpetersäure, wenn auch schwer, daraus entfernen. Der Rückstand war stickstofffrei; Ausbeute 62 bis 74 Proz. des Ausgangsmaterials. Alle Bemühungen,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 248 (1909).

den Sirup zum Krystallisieren zu bringen, schienen vergebens. Acetylchlorid reagierte damit schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung. Das Reaktionsprodukt war aber wieder ein Sirup.

**Kalksalz:** Der Säuresirup wurde in heißer, wäßriger Lösung mit gepulvertem Calciumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung versetzt. Das gebildete Kalksalz ließ sich erst beim vollständigen Eindampfen seiner wäßrigen Lösung als gelbliches Pulver gewinnen. Beim langsamen Verdunsten wurde es in gummösem Zustande erhalten: in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem; Reaktion neutral bis schwach alkalisch. Zur Analyse diente ein zweimal mit Alkohol gefälltes, bei 110—120° zur Konstanz getrocknetes Kalksalz. Es erwies sich als sehr hygroskopisch.

I.	0,2382 g	gaben	0,0681 CaO.
II.	0,2748 g	„	0,0788 CaO.
III.	0,1405 g <sup>1)</sup>	„	0,0358 CaO.

	Ber. für		Gef.	
	(C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub>	I	II	III
Ca	20,95	20,44	20,50	18,22

Die ersten beiden Analysenwerte stimmen ziemlich gut überein mit der Theorie für das Trimetallsalz der dreibasischen Säure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Der dritte aber deutet darauf hin, daß im Sirup entweder noch eine andere Säure vorhanden war, oder daß neben dem Trimetallsalz auch noch leichter lösliches Dimetallsalz entstanden war.

Das saure Kalksalz, das Barium-, Magnesium-, Kupfer- und Silbersalz krystallisierten ebensowenig.

**Silbersalz:** Es wurde aus wäßrigen Lösungen des Magnesiumsalzes mit konzentrierter Silbernitratlösung als fast weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der in trockenem Zustand recht beständig war.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Aus den Mutterlaugen durch weiteren Alkoholzusatz gefällt.

<sup>2)</sup> Um es vollständig von noch eingeschlossenem Leichtmetallsalz zu befreien, war wiederholtes Lösen in verdünnter Salpetersäure und Wiederfällen mit Ammoniak notwendig.

0,4056 g (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben  
0,3035 CO<sub>2</sub>, 0,0766 H<sub>2</sub>O und 0,2350 Ag.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>8</sub> Ag <sub>3</sub>	Gef.
C	21,78	20,41
H	2,02	1,89
Ag	58,78	57,94

Löslichkeitsverhältnisse und Analysen der hergestellten Salze weisen auf das Vorhandensein der dreibasischen *Carboxylapocamphersäure*<sup>1)</sup> im Säuresirup hin, wenn es auch wegen ihrer ungünstigen Eigenschaften nicht gelang, die Salze umzukrystallisieren und als einheitliche Körper zu charakterisieren.

Nahezu sicher wurde meine Vermutung durch eine Destillation des Säuresirups im Vakuum. Bei 35 mm Druck entwich unter starkem Schäumen zunächst Wasser, von etwa 80° ab Kohlendioxyd; schließlich wurde der Kolbeninhalt leichtflüssig und bei 180—220° (10 mm) destillierte ein schon im Kondensationsrohr erstarrender, gelblicher Körper über: 1,25 g aus 4 g Sirup (II. bis etwa 260° dicker, brauner Sirup, der nach längerem Stehen teilweise fest wurde; — Rückstand: asphaltartige Masse, fast die Hälfte der angewandten Substanz).

Fraktion I wurde durch Abpressen auf Ton von dem ihr noch anhaftenden gelben Öl befreit, wobei ein fast farbloser, krystallinischer Körper hinterblieb, löslich in Aceton, Benzol, etwas schwerer in Essigester und Äther, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, bildete er vollkommen farblose Nadeln; Schmelzpunkt sehr unscharf, etwa 130—140°. Dieses Produkt reagierte sauer auf Lackmus, löste sich aber nur zum kleineren Teil in Sodaauflösung unter Kohlendioxydentwicklung. Es wurde daher wieder in Benzol aufgenommen und mit Sodaauflösung wiederholt durchgeschüttelt. Aus dem Benzol ließ sich durch Petrolätherzusatz die Hauptmenge wieder krystallisiert gewinnen. Schmelzp. 174—175°. G. Komppa gibt

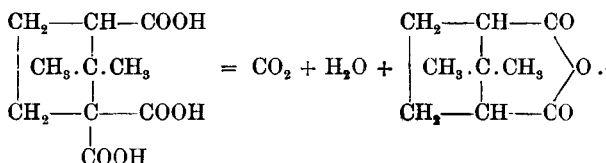
<sup>1)</sup> Marsh und Gardner, Journ. chem. Soc. 1896, I, 74.

für *Apocampfersäureanhydrid* aus Camphen den Schmelzpunkt 175—175,5° an.<sup>1)</sup>

0,1857 g gaben 0,4374 CO<sub>2</sub> und 0,1227 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	64,24	64,24
H	7,21	7,39

Die Destillation hatte also in ziemlich guter Ausbeute *Apocampfersäureanhydrid* geliefert. Da die Bildung dieses Anhydrids unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser erfolgte, konnte mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Carboxylapocampfersäure im Säuresirup geschlossen werden.



Ich suchte nun die dreibasische Säure selbst aus dem Sirup zu isolieren. Dies schien endlich durch vorsichtiges Ausfällen seiner absolut ätherischen Lösung mit kleinen Portionen Petroläther zu gelingen. Nach mehrtägigem Stehen (bei einem zweiten Versuch dauerte die Krystallisation mehrere Wochen) wurde auf diese Weise ein aus zu Büscheln verwachsenen Blättchen bestehender Bodenbelag gewonnen. Die überstehende Lösung setzte auf neuerlichen Petrolätherzusatz nur mehr Öl ab; sie wurde daher abgegossen. Nach dem Auswaschen mit wenig Äther schmolzen die Krystalle bei 160—162°; Ausbeute 3 Proz. des angewandten Sirups. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester bildete die Säure dicke Täfelchen mit schiefer Auslöschung, optisch zweiachsig. Schmelzpt. 164—165° ohne Zersetzung (diese trat auch bei 200° noch nicht ein) unter vorhergehendem Sintern. In kaltem Wasser ist sie leicht löslich, ziemlich leicht in Essigester, verhältnismäßig schwer in wasserfreiem

<sup>1)</sup> Diese Annalen 368, 134 (1909).

Äther, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Petrol-äther.

I. 0,1619 g (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,2939  $\text{CO}_2$  und 0,0970  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1495 g gaben 0,2707  $\text{CO}_2$  und 0,0891  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$	Gef. I	II
<b>C</b>	49,51	49,51	49,38
<b>H</b>	6,48	6,75	6,67

0,1891 g verbrauchten in wäßriger Lösung 25,75 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natron-lauge. Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{COOH})_3$ : 26,0 ccm. Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch)<sup>1)</sup>: Ber. f.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$  218,1; Gef. 222,8.

Diese Daten zeigen, daß die isolierte Säure wieder keine Carboxylapocamphersäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , sondern die um ein Kohlenstoffatom ärmere *Isocamphoronsäure*  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$  von Kachler war. Die angegebenen Eigenschaften stimmen gut überein mit den von ihrem Entdecker für Isocamphoronsäure beschriebenen.<sup>2)</sup> Von der isomeren Camphoronsäure unterscheidet sie sich durch ihre Beständigkeit beim Schmelzen.<sup>3)</sup> Auch die krystallographischen Bestimmungen decken sich mit den Angaben von v. Zepharovich.<sup>4)</sup> Zum Überfluß stellte ich noch das saure Ammonsalz dar, indem ich ein Drittel der wäßrigen Lösung mit Ammoniak sättigte, die beiden anderen Drittel zugab und im Vakuum über Schwefelsäure ver-

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß es bei Molekulargewichtsbestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel nicht zulässig ist, Kohlendioxyd anstatt Luft zur Abhaltung der Feuchtigkeit zu benutzen. Als ich nämlich bei einer solchen Bestimmung Kohlendioxyd durch den Apparat leitete, zeigte es sich, daß sich dieses äußerst leicht in Eisessig auflöst, wobei dessen Schmelzpunkt fortwährend sank. Für Benzol war eine ähnliche Erscheinung schon bekannt (Gomberg und Cone, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2037 [1904]), für Eisessig allerdings nach den Angaben von Garelli und Falciola (Chem. Zentralbl. 1904, I, 872) vorausszusehen.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1728 (1874); ebenda 13, 488 (1880). Diese Annalen 191, 149 (1878).

<sup>3)</sup> O. Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 16 (1895).

<sup>4)</sup> Jahresber. d. Chem. 1877, 641.

dunsten ließ. Es krystallisierten zu Büscheln verwachsene, spitze Nadeln aus. Schmelzp.  $177-179^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung (bei langsamem Erhitzen) bzw.  $182-183^{\circ}$  (bei raschem Erhitzen). Kachler gibt Schmelzp.  $178^{\circ}$  an. Auch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit Kachlers Angaben<sup>1)</sup> überein.

Wie eine Analyse des neuerdings hergestellten Silbersalzes zeigte, hatte sich die Zusammensetzung des Säuresirups durch die Herausnahme der Isocamphoronsäure nicht wesentlich verändert. Ich versuchte ihn nun weiter zu oxydieren in der Hoffnung, eines der Oxydationsprodukte leichter fassen zu können.

8 g Säuresirup wurden, in etwas überschüssiger Pottasche gelöst, mit 18,4 g Permanganat (= 5 At. Sauerstoff auf 1 Mol.  $C_{10}H_{14}O_6$ ) in 600 ccm Wasser bei Wasserbadtemperatur oxydiert. Ein kleiner Überschuß von Permanganat wurde mit schwefliger Säure zerstört, dann vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat angesäuert und eingengt. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther und Essigester konnte ich etwa 4 g eines fast farblosen Sirups gewinnen. Aus einer Essigester-Chloroformlösung desselben krystallisierten nach mehrtägigem Stehen zu Büscheln verwachsene Blättchen, unlöslich in Benzol und Petroläther, sehr schwer in Chloroform, leicht in Aceton, ziemlich leicht in warmem Essigester, aus dem sie auch umkrystallisiert wurden (dreimal); Schmelzp.  $194^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung. Ausbeute 0,5 g.

0,1651 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,3148  $CO_2$  und 0,0933  $H_2O$ .

	Ber. für $C_7H_{11}(COOH)_3$	Gef.
C	52,14	52,00
H	6,14	6,32

0,2223 g verbrauchten 29,0 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. Ber. für  $C_7H_{11}(COOH)_3$ : 28,98 ccm.

Anstatt eines Abbauproduktes der *Carboxylapocampfersäure* war diese selbst erhalten worden. Es ist

<sup>1)</sup> Diese Annalen 191, 149 (1878).

dies wohl darauf zurückzuführen, daß durch das Oxydationsmittel lediglich die die Krystallisation erschweren- den Verunreinigungen weggenommen wurden.

*Ammonsalze des Säuresirups.* Schließlich gelang es doch noch, aus dem Säuresirup ein direktes Derivat der Carboxylapocampfersäure zu isolieren. Ich leitete nämlich in seine absolut ätherische Lösung getrocknetes Ammoniak ein. Schon die ersten Blasen riefen unter schwacher Erwärmung Bildung eines sehr zähen Niederschlags hervor, der sich nach kurzem Stehen noch etwas verfestigte. In der Absicht eine partielle Fällung und damit eine Trennung zu erzielen, unterbrach ich das Einleiten schon nach wenigen Minuten, goß die Mutterlauge ab und wusch mit absolutem Äther nach. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure stellte das Ammonsalz eine hell ockerfarbige, sehr spröde Masse dar, die äußerst hygroskopisch war.

0,1903 g gaben 0,2863 CO<sub>2</sub> und 0,1326 H<sub>2</sub>O.

0,1836 g „ 20,0 cem Stickgas bei 18° und 713 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Gef.
C	42,67	41,03
H	8,25	7,80
N	14,94	14,84

In die oben erwähnte ätherische Mutterlauge leitete ich nun bis zur Sättigung Ammoniak ein. Dabei wurden alle in der Lösung befindlichen Bestandteile quantitativ gefällt. Das neue Ammonsalz zeigte zwar einen etwas niedrigeren Stickstoffgehalt, war aber im wesentlichen auch das *Triammoniumsalz der Carboxylapocampfersäure*; denn es lieferte dasselbe, gleich zu besprechende Monoammoniumsalz vom Schmelzp. 213—214°.

Aus der wäßrigen Lösung des analysierten Triammoniumsalzes entwickelte sich beim Evakuieren Ammoniak und nach einiger Zeit schieden sich reichlich Krystalle ab. Auf Ton abgepreßt und aus wenig Wasser umkrystallisiert, bildete dieses Produkt farblose zu Büscheln verwachsene, spitze Prismen, Schmelzp. 213 bis



214° (bei langsamem Erhitzen) unter lebhaftem Aufschäumen und vorangehender Ammoniakentwicklung.

0,1649 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,2941 CO<sub>2</sub> u. 0,1131 H<sub>2</sub>O.

0,1805 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 18° und 714 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (NH <sub>3</sub> )	Gef.
C	48,54	48,64
H	6,96	7,67
N	5,66	6,12

Endlich stellte ich noch aus reiner Carboxylapocamphersäure (Schmelzp. 198—199° unter Zersetzung) nach den Angaben von Marsh und Gardner<sup>1)</sup> das Tri- und das Monoammoniumsalz dar und beobachtete dabei genau die gleichen Erscheinungen wie oben. Das Triammoniumsalz schmilzt jedoch nicht, wie Marsh und Gardner behaupten, bei 198—199°, sondern bei 213 bis 214° (langsam erhitzt) ebenso wie das reine Monoammoniumsalz (Marsh und Gardner 208—210°) unter Zersetzung und vorangehender Ammoniakentwicklung. Eine Mischprobe mit dem aus dem Säuresirup gewonnenen Ammonsalz zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Aus diesen Resultaten konnte mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß die sauren Oxydationsprodukte des Isocamphans zum größten Teil aus Carboxylapocamphersäure bestehen.

Vorstehende Arbeit entstand auf Veranlassung und unter der Leitung meines Vaters, Herrn Prof. Dr. A. Lipp.

Herrn Prof. Dr. G. Rohde schulde ich für manche wertvolle Anregung aufrichtigen Dank.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. **69**, 74 (1896).

# Untersuchungen über das Morphin (I);

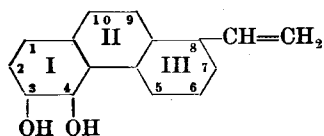
von *Heinrich Wieland* und *Paul Kappelmeier*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

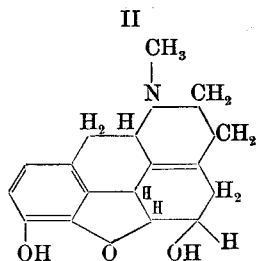
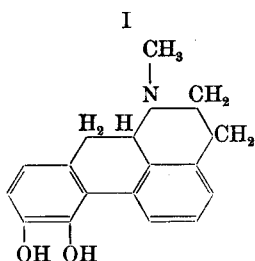
(Eingelaufen am 20. Mai 1911.)

Durch die Arbeiten von Knorr, Vongerichten, Freund und Pschorr sind in den vergangenen 30 Jahren unsere Kenntnisse von der komplizierten Konstitution des Morphins ganz außerordentlich erweitert worden. In mannigfachem Wechsel hat sich sein Strukturbild unter dem Einfluß neu gefundener Tatsachen verändert, aber auch heute kann man noch nicht von einer endgültigen Lösung der Frage sprechen, obwohl die Konstitutionsmöglichkeiten, namentlich durch die ausgezeichneten Arbeiten von Knorr und Pschorr, nunmehr auf einen recht engen Kreis zusammengedrängt sind. Wir können hier nicht die weit verschlungenen Fäden der historischen Entwicklung des Morphinproblems aufnehmen, sondern wollen nur kurz den heutigen Stand unserer Kenntnisse über das wichtige und chemisch so äußerst interessante Alkaloid fixieren. Die erste sichere Stütze hat im Jahre 1907 R. Pschorr<sup>1)</sup> aufgerichtet, indem er auf dem Wege des Abbaues die Konstitution des *Apo-morphins* zuverlässig feststellte. Diese Base, die aus dem Morphin durch Einwirkung von starken Säuren bei höherer Temperatur unter Wasserverlust hervorgeht, ließ sich durch erschöpfende Methylierung und Aufspaltung zerlegen in Trimethylamin und den stickstofffreien Rest des dimethylierten 3,4-Dioxy-8-vinylphenanthrens.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3124 (1906); **40**, 1988 (1907).



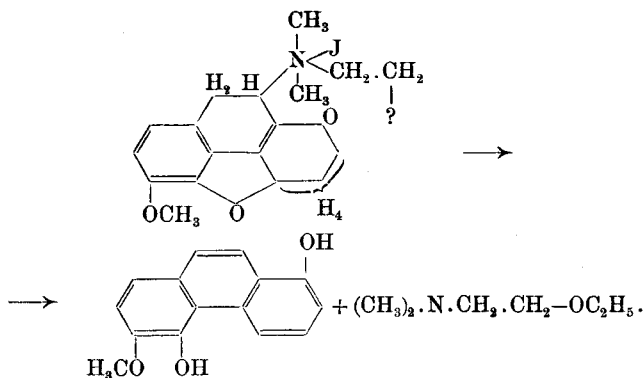
Daraus ergibt sich für das Apomorphin die auch durch andere wichtige Vorarbeiten der genannten Chemiker bestens gesicherte Formel I und für das Morphin die um 1 Mol. Wasser reichere, noch mit der Sauerstoffbrücke versehene Formel II.



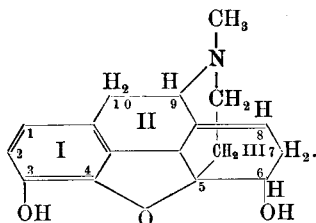
Dieser glatten und sehr plausiblen Ableitung der Konstitution des Morphins aus der des Apomorphins erwachsen jedoch bald Schwierigkeiten aus Untersuchungen, die Knorr über die isomeren Kodeine anstellte.<sup>1)</sup> Außer dem gewöhnlichen, auch im Opium vorkommenden Kodein und seinem Stereoisomeren, dem Isokodein, existiert noch ein Paar von Kodeinen, das sog. *Pseudokodein* und das *Allopseudokodein*. Sie entstehen entweder aus dem Kodein durch Einwirkung von Säure oder aus Chlorokodid durch Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure. Durch Oxydation gehen sie, wie das Kodein in Kodeinon, in das Keton *Pseudokodeinon* über. Kodeinon und Pseudokodeinon gehören dem Bau ihres Ringgerüsts nach zusammen, da sie durch Reduktion in das gleiche Desoxykodein verwandelt werden können. Sie unterscheiden sich von einander durch die Stellung des Carbonyls: Beim Pseudokodeinon steht es in 8, da bei der Spaltung des Jod-

<sup>1)</sup> Knorr u. Hörlein, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3341 (1907).

methylyats durch Alkohol neben Dimethylaminoäthyläther ein Derivat des 3,4,8-Trioxyphenanthrens auftritt:



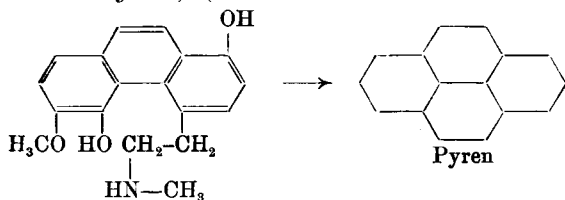
Kodeinon dagegen gibt das entsprechende 3,4,6-Phenanthrenderivat. Da demnach im Pseudokodeinon die Stelle 8 nicht zur Bindung des Kohlenstoffs der Seitenkette frei ist, muß dieses und, wie Knorr weiter schließt, auch das Kodein und das Morphin selbst eine andere Ringformation haben als das Apomorphin. Da andere Möglichkeiten fehlen, setzt Knorr die Bindungsstelle des heterocyclischen Rings an das Kohlenstoffatom 5 und kommt damit zu folgender Morphinformel (1907):



Bei der Umwandlung von Morphin in Apomorphin vollzieht sich neben der Wasserabspaltung und dem Abbruch der Sauerstoffbrücke ein Bindungswechsel der Seitenkette von 5 nach 8 (vgl. oben die Formel für Apomorphin).

Obwohl die Ableitungen, die Knorr zu seiner neuen Formel bringen, mit aller Schärfe geführt sind

und obwohl der von Freund entdeckte Übergang des *Thebenins* in *Pyren*<sup>1)</sup> (bei der Zinkstaubdestillation) und



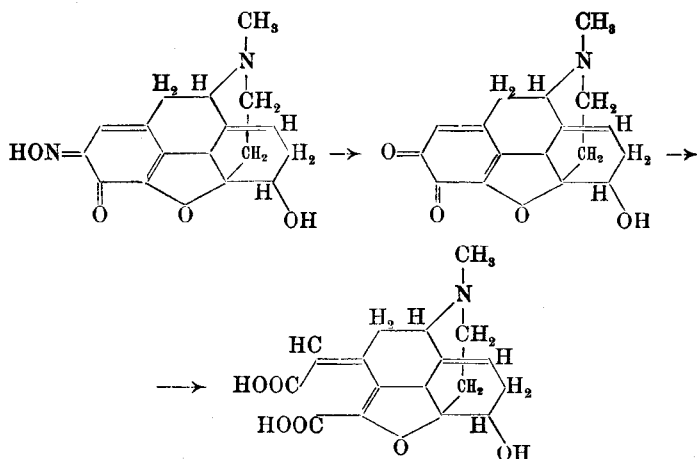
die neueren Resultate Pschorrs<sup>2)</sup> wenigstens für dieses Morphinderivat die Haftung der Seitenkette in 5 sicher beweisen, so läßt sich doch nicht leugnen, daß jenes Formelbild mit seiner verwickelten intranuclearen Bindung etwas höchst Fremdartiges und Analogieloses an sich hat. Trotz der großen Zahl heterocyclischer Verbindungen, die synthetisch gewonnen oder beim Abbau natürlich vorkommender Stoffe angetroffen worden sind, ist man noch nie auf ein auch nur ähnliches Ringgebilde gestoßen.

Alle bisherigen Versuche, das Rätsel der Morphin-konstitution zu lösen, gingen im Prinzip den Weg des Hofmannschen Abbaues, also der Öffnung des stickstoffhaltigen Ringes. Dieser Ring ist im Morphin und seinen nächsten Abkömmlingen an sich anscheinend fest gefügt und wird im allgemeinen bei Reaktionen nicht in Mitleidenschaft gezogen. Man muß sich daher wundern, daß das einfachste und älteste Aufschlußverfahren für die Konstitution von Alkaloiden, das der oxydativen Aufspaltung, bis jetzt beim Morphin keine Resultate gebracht hat. Zweifellos — und man findet allenthalben in der Literatur Andeutungen dieser Art — ist man auch von dieser Richtung her gegen die Geheimnisse des Morphinmoleküls vorgegangen, aber bisher ohne Erfolg. Es ist uns trotz zahlreicher Versuche auch nicht gelungen, bei der direkten Oxydation auflösbare, einheitliche Stücke zu isolieren, obwohl, wie wir betonen möchten, auch bei häftiger Zerstörung des Morphin-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1383 (1897); **43**, 2128 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **373**, 51 (1910).

moleküls die basische Gruppe zum größten Teil konserviert blieb. Teilweise haben wir allerdings auch Ammoniak aufgefunden. Der komplizierte Verlauf der direkten Oxydation hängt jedenfalls damit zusammen, daß das Morphinmolekül so viele verletzliche Stellen hat, die von der Oxydation betroffen werden, dann aber auch wohl damit, daß in der ersten Phase so außerordentlich leicht an den C-Atomen 2 die Bildung des aus 2 Mol. bestehenden sog. Pseudomorphins vor sich geht<sup>1)</sup>, einer Substanz, die dann weiterhin hochmolekulare, schwer krystallisierbare Bruchstücke liefert. Wir haben deshalb versucht, auf indirektem Wege die Sprengung des phenolartigen Ringes I zu erreichen und im Anschluß daran das Molekül gegen den basischen Bestandteil hin gleichsam aufzurollen. Wir hofften so zu definierbaren Carbonsäuren eines neuen oder bekannten heterocyclischen Ringes zu kommen. Es sollte zuerst versucht werden, 2-Nitrosomorphin darzustellen, durch Abspaltung von Hydroxylamin das 2,3-Chinon zu erhalten und dessen Ring entweder durch Hydrolyse oder durch gelinde Oxydation zu öffnen.

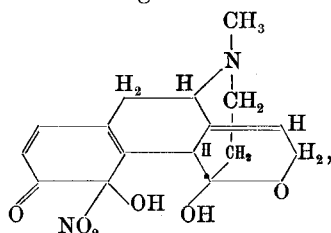


<sup>1)</sup> Vgl. Polstorff, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 86 (1880); Bertrand, Compt. rend. 148, 1681 (1909).

Das gleiche war möglicherweise mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung zu erreichen.

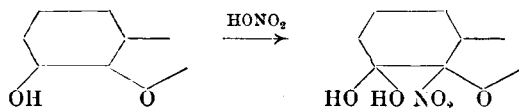
Beide Pläne blieben ohne Resultat, weil 2-Nitrosomorphin, für dessen Gewinnung sich eine ausgiebige Methode finden ließ, als echte Nitrosoverbindung, nicht als Chinonoxim reagiert. Auch vom 2-Aminomorphin aus gelangten wir nicht zum Ziel, weder durch direkte Oxydation dieses o-Aminophenols, noch auf dem Umweg über die Diazoverbindung und das 2-Oxymorphin. Offenbar besteht ein hartnäckiges Widerstreben gegen die Bildung dieses 2,3-Morphinchinons, das dem ebenfalls noch unbekannten  $\beta,\beta$ -Naphthochinon zu vergleichen ist. —

Schließlich hat uns die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Morphin doch noch unsere erste Absicht, die der Aufspaltung des Ringes I, erreichen lassen. Wenn man nämlich nitrose Gase in die wäßrige Lösung eines Morphinsalzes einleitet, so erhält man neben 2-Nitrosomorphin ein prächtig krystallisiertes orangegelbes Nitrat, dessen Base die Zusammensetzung  $C_{17}H_{18}O_6N_2$  hat, sich also vom Morphin durch  $(NO_3-H)$  unterscheidet. Dieses Nitrat ist äußerst zersetzlich, schon mit warmem Wasser gibt es salpetrige Säure ab, ebenso sofort bei Einwirkung schwacher Alkalien in der Kälte. Der eingetretene Stickstoff befindet sich also als  $NO_2$  oder  $NO$  in sehr labiler Bindung, und wir glauben, daß er — wie im Nitrosomorphin in 2 — an der anderen ortho-Stellung in 4 haftet. Wir halten das orangegelbe Salz für das Nitrat einer *chinitrol*artigen Base von der Konstitution

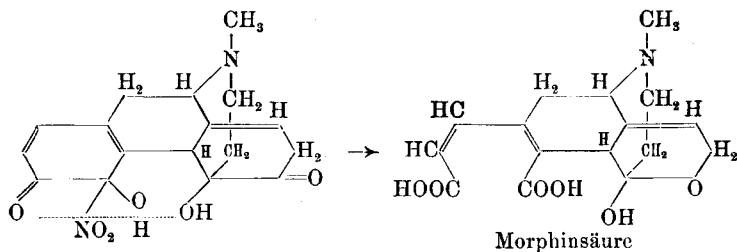


hervorgegangen aus einer primären Addition von Salpetersäure an 3 und 4, in ähnlicher Weise, wie dies

Zincke und seine Schüler bei zahlreichen Phenolen festgestellt haben.<sup>1)</sup>



Dabei wird gleichzeitig die Sauerstoffbrücke hydrolytisch geöffnet und die sekundäre Alkoholgruppe zur Ketogruppe oxydiert. Da, wie erwähnt, der aufgenommene Stickstoff sehr leicht wieder in Form von salpetriger Säure abgestoßen und unter geeigneten Bedingungen gleichzeitig deren Oxydationswirkung nutzbar gemacht werden konnte, so glückte von diesem Chinitrol aus die beabsichtigte Aufspaltung des Ringes I. Durch mäßiges Erhitzen in wenig Wasser geht es zu etwa 30 Proz. in das *farblose* Nitrat einer sauerstoffreicheren Verbindung über, die nur mehr den basischen Stickstoff des Morphins selbst enthält. Sie hat die Formel  $C_{17}H_{19}O_6N$ . Da sie gleichzeitig eine ziemlich starke Säure ist, ihrer Zusammensetzung nach auch Carboxyle enthalten muß, so ist es sehr wahrscheinlich, daß bei ihrer Entstehung zuerst das Chinon entstanden ist, dessen Ring dann im oben gedachten Sinn durch Oxydation geöffnet wurde. Wir kommen so zu folgender Auffassung von der Struktur der neuen Säure, die wir der Einfachheit halber als *Morphinsäure* bezeichnen.



Es wird die Aufgabe der weiteren Untersuchung, an welcher der eine von uns sich nicht mehr beteiligen

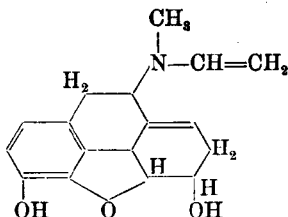
<sup>1)</sup> Diese Annalen 328, 261 (1903); 341, 318 (1905).



kann, sein, die Struktur der Morphinsäure exakt zu beweisen und von ihr aus den hiermit begonnenen neuen Weg zur Aufklärung der Konstitution des Morphins weiter zu verfolgen.

### Zur Frage nach dem Ort der Seitenkette in den Morphinumalkaloiden.

Wie oben auseinandergesetzt wurde, hängt zurzeit die völlige Lösung des Morphinproblems nur noch von der Beantwortung der Frage ab, an welchem Kohlenstoffatom des Phenanthrenkerns die Seitenkette mit dem Kohlenstoff fixiert ist. Daß der Stickstoff an der Brücke haftet, geht mit Bestimmtheit aus Knorrs Arbeiten über das 9- oder 10-Oxykodein hervor<sup>1)</sup>, und daß sein Träger das Kohlenstoffatom 9 ist, macht die Konstitutionserforschung des Apomorphins durch Pschorr so gut wie sicher. Wir möchten nun in diesem Zusammenhang, vorerst mit aller Kürze, auf die Möglichkeit hinweisen, daß das Morphin (und seine nächsten Verwandten) die Seitenkette vielleicht *gar nicht in ringförmiger Anordnung*, sondern nur am Stickstoff gebunden, als *freie offene Kette* enthalten,

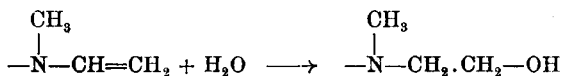


und daß bei allen Derivaten mit sicher nachgewiesener Kohlenstoffringbindung, wie Methymorphimethin, Apomorphin, Thebenin, Morphothebain, der Kohlenstoff der Seitenkette sich erst in sekundärer Reaktion durch Kondensation an den Ring III des Phenanthrenkörpers anlegt. Derartige Kondensationen sind bei der großen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3252 (1906); **40**, 2042 (1907). Pschorr und Einbeck, ebenda 1930.

Reaktionsfähigkeit der Vinylamindoppelbindung ohne weiteres zu verstehen und könnten einestheils den Ringschluß zum Apomorphin (und wahrscheinlich Morphothebain) und dann auch die nachgewiesene Stellung des Seitenkettenkohlenstoffs beim Thebenin in 5 erklären.<sup>1)</sup>

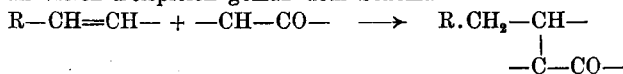
Den Gedanken an diese „offene“ Morphinformel erweckte in erster Linie die beispieldlose Leichtigkeit, mit der in manchen Morphinabkömmlingen, wie im Kodeinon, Thebain, die vermutete Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung mit samt der Stickstoffbindung gelöst wird — bei der offenen Formel würde es sich nur um die Abtrennung des Stickstoffs handeln —, ferner die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse der neuen Formulierung von Knorr und schließlich noch die Tatsache, daß das Morphin und die meisten seiner Derivate sehr festgebundenes „Kry stallwasser“ enthalten, das aus dem Morphin z. B. erst bei 127° langsam entweicht. Man könnte deshalb daran denken, daß dieses Molekül Wasser Konstitutionswasser und an der Vinylgruppe angelagert sei,



und daß durch bestimmte Reagenzien, z. B. Säuren oder Alkalien, die reaktionsfähige Vinylgruppe erst erzeugt werde.

Wir finden die offene Formel im Einklang mit allen Reaktionen der Morphinumalkaloide, möchten aber auf ihre eingehende Erörterung erst dann eingehen, wenn die

<sup>1)</sup> Ein direkter Beweis für die Haftung der Seitenkette in 5 ist nur für das Thebenin erbracht; für die Methylmorphimethine liegt er in keiner Weise vor. Man könnte sich vorstellen, daß bei der Thebeninbildung, die ja über das Kodeinon geht, die dem Carbonyl benachbarte Methingruppe (5) intramolekular mit der Doppelbindung der Vinylgruppe unter Anlagerung reagierte, wie das an vielen Beispielen gemäß dem Schema



bekannt ist. Gleichzeitig fände die Loslösung des Stickstoffs statt.

Versuche, die experimentelles Material bringen sollen, zum Abschluß gekommen sind. Wir haben darum auch trotz unserer Bedenken in der vorliegenden Abhandlung die mit mannigfachem experimentellen Rüstzeug versehene letzte Morphinformel von Knorr beibehalten.

Das experimentelle Material, das bei der Bearbeitung der oben besprochenen leitenden Gesichtspunkte zusammengekommen ist, gliedert sich in zwei Abschnitte.

Im ersten Teil werden *2-Nitrosomorphin* und *Aminomorphin* und die entsprechenden *Apomorphine* behandelt, außerdem *2-Amino-* und *-Oxykodein*; auch das *Kuppelungsprodukt des Morphins mit Diazobenzol* wird beschrieben.

Der zweite Teil befaßt sich mit der *oxydativen Aufspaltung des Ringes I* vom Morphin. Im Anhang werden dann noch einige Morphinderivate beschrieben, die in keinem direkten Zusammenhang mit obigen Reaktionen stehen; die Gründe, die ihre Darstellung veranlaßten, sind am gegebenen Ort einleitend angeführt.

## Experimenteller Teil.

### I. Nitrosomorphin und Derivate.

#### *2-Nitrosomorphin.*

Vor 40 Jahren hat E. L. Mayer<sup>1)</sup> eine Verbindung, die er durch Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßrige Suspension von Morphin erhalten hat, als Nitrosomorphin beschrieben. Von dem wahren Nitrosomorphin, das wir dargestellt haben, ist der Mayersche Körper durchaus verschieden. Er ist wahrscheinlich identisch mit *Morphinnitrit*, denn dieses Salz, das man leicht durch doppelte Umsetzung zwischen salzsaurem Morphin und Natriumnitrit erhalten kann, zeigt ganz das Verhalten der von Mayer geschilderten Verbindung.

Morphin reagiert in saurer Lösung augenblicklich mit salpetriger Säure, aber je nach den Bedingungen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 4, 121 (1871).

durchaus verschiedenartig; 2-Nitrosomorphin entsteht nur nach folgender Methode: In die Suspension von 5 g salzsaurem Morphin in 20 ccm Wasser leitet man unter Kühlung im schwachen Kältegemisch ( $2-3^{\circ}$  unter Null) salpetrige Säure ein, dargestellt aus Arsenik und Salpetersäure (D 1,35). Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb, dann allmählich orangerot, das Morphinsalz löst sich bald auf. Gleichzeitig beginnt eine orangefarbene Substanz sich schmierig abzuscheiden. Wenn der (vorher tarierte) Kolben um 4 g zugenommen hat, ist der Höhepunkt der Ausscheidung erreicht, man unterbricht jetzt das Einleiten und gibt zu der Flüssigkeit, ebenfalls unter Kühlung, ziemlich rasch 25 ccm 20 prozentige Natronlauge. Unter Stickoxydentwicklung färbt sich die Lösung tiefrot, gleichzeitig beginnt die Krystallisation eines dunkelroten Natriumsalzes, und nach kurzem Stehen ist aus der Lösung ein dicker Krystallbrei geworden. Nach einigen Stunden wird scharf abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum auf Ton getrocknet. Ausbeute  $3-3,3 \text{ g} = 60-65 \text{ Proz.}$  der Theorie.

Das so erhaltene *Nitrosomorphinnatrium* ist durch geringe Mengen von Natriumnitrit und -nitrat verunreinigt, aber für alle Versuche genügend rein.

Für die Analyse wurde es zweimal aus 90proz. Alkohol umkrystallisiert und so in schönen granatroten Nadeln vollkommen rein erhalten. Es beginnt bei  $220^{\circ}$  sich dunkler zu färben, wird bei höherer Temperatur fast schwarz, zeigt aber bei  $300^{\circ}$  noch keine Schmelzerscheinungen.

0,1913 g gaben 0,0387  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0,1749 g „ 12,6 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 712 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Gef.
Na	6,49	6,56
N	7,91	7,95

Das Salz kann auch aus heißer Natronlauge umkrystallisiert werden. Nitrosomorphin ist also gegen Alkalien außerordentlich beständig, im Gegensatz zu dem

sehr empfindlichen Morphin. Die Empfindlichkeit rührt, wie auch bei anderen Phenolen, von der offenen o-Stellung in 2 her, der Ersatz des Wasserstoffs durch NO hebt sie auf. Das Natriumsalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge und in absolutem Alkohol. Aus der wäßrigen Lösung fällt durch Silbernitrat das unlösliche, voluminöse rote *Silbersalz*, in trockenem Zustand ein fast schwarzes Pulver, das bei 181—182° unter Zersetzung schmilzt. Es ist leicht löslich in Ammoniak.

0,2436 g gaben 0,0827 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_4N_2Ag$	Gef.
Ag	25,65	25,56

Alle Versuche, durch Methylierung des Silbersalzes oder Natriumsalzes das 2-Nitrosokodein zu erhalten, blieben resultatlos. Selbst im Einschlußrohr bei 150° fand mit Jodmethyl keine nachweisbare Einwirkung statt.

*Nitrosomorphinchlorhydrat.* Zur Suspension von 10 g des Natriumsalzes in 50 ccm Wasser gibt man unter gutem Rühren und Umschütteln rasch 35 ccm 2n-Salzsäure. Das Salz geht in Lösung, aber bald darauf krySTALLISIERT das citronengelbe Chlorhydrat aus, das nach einigem Stehen abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird. Ausbeute 6 g; durch Zugabe von konz. Salzsäure kann man die Ausscheidung steigern. Zur Analyse wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Feine Nadeln, ziemlich löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und in Alkohol. Bei 200° Dunkelfärbung, Schmelzpunkt bei 248° (unter Zersetzung).

0,1527 g gaben 0,0615 AgCl.

0,1980 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 16° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_4N_2.HCl$	Gef.
HCl	10,28	10,34
N	7,98	7,54

Durch Natronlauge erhält man aus dem Chlorhydrat wieder das rote Natriumsalz, ein Zeichen, daß beim Ansäuern keine Veränderung eingetreten ist. Durch über-

schüssiges Ammoniak entsteht nach einigem Stehen das schön krystallisierte dunkelrote Ammoniumsalz. Krystallblättchen vom Zersetzungsp. 173—174°. Auch das ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz kann auf diese Weise dargestellt werden.

Das *freie Nitrosomorphin* kann entweder aus dem Säuresalz mit genau der berechneten Menge Ammoniak oder aus dem Alkalisalz entsprechend durch Essigsäure gewonnen werden. 5 g Natriumsalz werden in wenig warmem Wasser gelöst und mit 0,9 g Eisessig, mit etwas Wasser verdünnt, versetzt. Es fällt ein dunkelroter schmieriger Niederschlag aus, der durch emsiges Reiben mit dem Glasstab nach längerem Stehen krystallinisch wird. Die so erhaltene Substanz läßt sich, wenn man sie in kochenden Alkohol einträgt und die Lösung sofort filtriert, umkrystallisieren. Die Krystallisation, die sich schon in der Hitze bildet, scheint eine polymorphe Modifikation darzustellen, und zwar die stabile. Feine dunkelorangerote Nadelchen vom Schmelzp. 225° (unter Zersetzung).

0,1277 g	gaben	0,2878 CO <sub>2</sub>	und	0,0663 H <sub>2</sub> O.
0,1236 g	„	0,2797 CO <sub>2</sub>	„	0,0653 H <sub>2</sub> O.
0,1643 g	„	11,4 ccm Stickgas	bei 14° und 712 mm Druck.	
0,1965 g	„	14,2 ccm	„ „ 17° „ 716 mm	„
Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O		Gef.		
C		61,44	61,47	61,72
H		6,02	5,80	5,91
N		8,43	7,71	7,99

Die äußerst schwere Verbrennlichkeit der Substanz trägt die Schuld an dem Manko an Stickstoff. Alle Stickstoffbestimmungen der hier beschriebenen Morphin-derivate wurden wegen ihrer großen Resistenz mit feingepulvertem Bleichromat ausgeführt.

Nitrosomorphin ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln im allgemeinen sehr schwer löslich; nur von Xylol wird es in der Hitze verhältnismäßig leicht gelöst. Es reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung, auch nicht beim Kochen. Die

Alkalisalze geben mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die gegen Salzsäure höchst empfindlich ist. Weder durch kochende Mineralsäuren noch durch Laugen wird Nitrosomorphin merklich angegriffen. Von der Polymorphie der Verbindung war oben schon die Rede. Die gleiche Eigenschaft kann man beim Chlorhydrat beobachten, wenn man das Salz einige Zeit in Wasser suspendiert läßt. Dabei verwandeln sich die gelben Nadeln allmählich in orangegelbe, große Körner von rhomboedrischem Habitus, die im Vakuum leicht verwittern. Auch bei den Alkalisalzen haben wir zweierlei Formen — Nadeln und Blätter — beobachtet, können aber über ihre Bildungsverhältnisse keine näheren Angaben machen.

*Über einen scharfen Nachweis des Morphins.* Da Morphin in saurer Lösung mit salpetriger Säure außerordentlich leicht reagiert, und zwar unter Bildung gefärbter Produkte, so lassen sich auf diese Weise die geringsten Mengen des Alkaloids scharf nachweisen. Spuren von Morphin geben mit einem Tropfen Nitritlösung eine deutliche Gelbfärbung, die bei Zugabe von Lauge orange wird.

### 2-Aminomorphin.

In einem Rundkolben werden 25 g des feingepulverten rohen Nitrosomorphinchlorhydrats mit 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, dann gießt man unter Eiskühlung 70 ccm 2n-Salzsäure zu und saugt sofort unter Anwendung einer Kapillare die aus dem beigemengten Nitrit entstehenden Stickstoffoxyde im Vakuum weg, da ihre Anwesenheit den Verlauf der Reduktion höchst ungünstig beeinflusst. Nach Eingießen von 120 ccm konz. Salzsäure trägt man dann nach und nach einen Überschuß von granuliertem Zinn (30 g<sup>1)</sup>) ein und bringt unter fortwährendem Schüt-

<sup>1)</sup> In einem besonderen Versuch haben wir festgestellt, daß 14 g Zinn verbraucht werden. Dadurch ist scharf bewiesen, daß der reduzierte Körper wirklich Nitrosomorphin und nicht — was die Analysen auch zulassen würden — Nitromorphin ohne Krystallwasser ist. Dessen Reduktion würde 23—24 g Zinn erfordern.

teln durch Erwärmen auf dem Wasserbad die Reduktion in Gang. Sie ist bald abgelaufen; nachdem das Chlorhydrat vollständig in Lösung gegangen ist, gießt man die gelbbraune Flüssigkeit vom unverbrauchten Zinn ab, läßt das Zinnchlorürdoppelsalz auskrystallisieren, saugt scharf ab und zerlegt es auf die übliche Weise mit Schwefelwasserstoff. Der Schwefelzinnniederschlag muß mehrere Male mit Wasser ausgekocht werden, da er viel Substanz einschließt. Nach dem Eindampfen der entzinneten Lösung im Vakuum bleibt das salzsaure Aminomorphin als farblose Masse zurück; das Salz wird beim Anreiben und Aufkochen mit absolutem Alkohol sofort krystallisiert. Indem man auch die Mutterlauge vom Zinnchlorürdoppelsalz in gleicher Weise verarbeitet — dieser Teil wird wegen der schwierigen Abtrennung des Chlorhydrats von beigemengtem Kochsalz am besten in die freie Base übergeführt —, gewinnt man etwa 16 g salzsaures Aminomorphin.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer in absolutem Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert sauer, da 2 Mol. HCl gebunden sind.

0,1818 g gaben 0,1402 AgCl.

Ber. für $C_{17}H_{20}O_3N_2 \cdot 2HCl$		Gef.
HCl	19,61	19,57

Die 20proz. wäßrige Lösung dreht im 1-dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichts um  $-18^\circ$ ; daraus ergibt sich die spezifische Drehung zu  $-90^\circ$ . Eisenchlorid gibt im ersten Augenblick eine schön violette Färbung, die sehr rasch in Olivgrün umschlägt (Oxydation). Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort, Fehlingsche Lösung erst beim Kochen reduziert. Pikrinsäure fällt einen amorphen Niederschlag, der aus heißem Wasser in Form feiner gelber Nadeln vom Zersetzungspunkt  $172^\circ$  erhalten wird.

Durch Ammoniak oder Soda wird aus der Lösung des Salzes die freie Base in Freiheit gesetzt; sie scheidet sich, namentlich beim Reiben, in glitzernden, farblosen



Krystallen ab, die man bei raschem Arbeiten aus Alkohol umkrystallisieren kann. Auch hier findet sehr leicht ein Übergang in eine schwer lösliche polymorphe Form statt.

Quadratische Täfelchen, die nach vorhergegangener Dunkelfärbung bei 258° schmelzen.

0,1740 g gaben 0,4096 CO<sub>2</sub> und 0,1110 H<sub>2</sub>O.

0,1822 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 17° und 693 mm Druck.

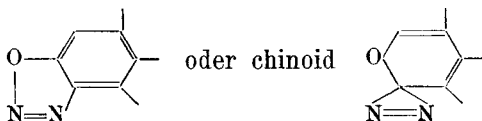
	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Gef.
C	64,15	64,20
H	6,91	7,13
N	8,80	9,04

Die Base ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther. Von siedendem Amylalkohol wird sie in geringer Menge aufgenommen. In Natronlauge löst sie sich mit schwach gelber Farbe, die Lösung wird aber sehr bald infolge von Autoxydation braun.

#### *Die Diazotierung des 2-Aminomorphins.*

Wie oben erwähnt wurde, sollte durch Verkochen des Diazomorphins 2-Oxymorphin und daraus durch Oxydation 2,3-Morphinchinon gewonnen werden; indessen traten schon bei der ersten Umsetzung des Diazokörpers Schwierigkeiten auf, die nicht einmal die Synthese des krystallisierten Oxymorphins möglich machten.

Aminomorphin läßt sich in wäßriger Lösung glatt diäzotieren und geht dabei in einen beständigen Diazokörper über, der der Klasse der o-Diazophenolanhydride



angehört. Er kuppelt erst nach einigem Stehen mit Phenolen und gibt so mit alkalischer β-Naphtrollösung einen unlöslichen violetten Farbstoff (scharfer Nachweis für Aminomorphin). Beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung spaltet er nur träge Stickstoff ab, durch Kupferproben läßt sich jedoch die Reaktion außerordentlich

stark katalytisch beschleunigen. Da aber die wäßrige Diazolösung auch bei Änderung der Versuchsbedingungen immer tieffarbige, orangerote Produkte lieferte, haben wir das *Chlorhydrat des Diazomorphinanhydrids* nach folgender Methode isoliert: 1 g Aminomorphin wurde in 30 ccm Alkohol gelöst oder, als schwer lösliche Modifikation, fein gepulvert suspendiert, dazu 1,5 g Äthylnitrit und schließlich unter starker Kühlung ( $-10^{\circ}$ ) 2 ccm 20proz. alkoholischer Salzsäure zugefügt.

Wenn alles zu einer tieforangeroten Flüssigkeit gelöst ist, fällt man mit absolutem Äther das gelbe Salz aus und bringt es nach vorsichtigem Filtrieren und Waschen mit Äther ins Vakuum. Da es sehr wasserempfindlich ist, muß rasch gearbeitet werden. Das trockne Salz zersetzt sich bei etwa  $98^{\circ}$ ; es entsteht in nahezu der berechneten Menge. Zur Analyse wurde die Menge des beim Verkochen mit Wasser (Kupferpulver) entbundenen Diazostickstoffs bestimmt.

0,5129 g gaben 36,4 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_3 \cdot HCl$	Gef.
Diazostickstoff	8,07	7,82

Das Salz ist spielend löslich in Alkohol und Wasser. Von Alkalien wird es tief blutrot gelöst.

Zur Überführung der Diazoverbindung in *2-Oxymorphin* haben wir das Salz (2 g) in Wasser (20 ccm) gelöst und unter Zusatz von 0,5 g Kupferbronze unter Durchleiten von Kohlendioxyd in der Kälte der Stickstoffspaltung überlassen, die ziemlich rasch vor sich geht, aber stets mit tiefer Färbung der Lösung verbunden ist. Zum Schluß wurde noch kurz auf dem Wasserbad erwärmt, dann direkt mit Schwefelwasserstoff das gelöste Kupfer gefällt und das Filtrat vom Schwefelkupfer in  $CO_2$ -Atmosphäre im Vakuum eingedampft. Der bräunliche amorphe Rückstand gab kein krystallisiertes Produkt; das entstandene salzsaure Oxymorphin ließ sich zwar durch heißen Alkohol in Lösung bringen und mit

Äther als nahezu farbloses amorphes Pulver wieder fällen, war aber nach den Stickstoffbestimmungen noch nicht rein.

0,0948 g	gaben	4,0 ccm	Stickgas	bei 16°	und 723 mm	Druck.
0,1622 g	„	6,9 ccm	„	„ 14°	„ 722 mm	„ .
Ber. für $C_{17}H_{19}O_4N \cdot HCl$						Gef.
N		4,15			4,74	4,80

Die Reaktionen des Präparats waren die erwarteten. Die wäßrige Lösung des Salzes wird von Eisenchlorid tiefbraun gefärbt, ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme reduziert.

*Morphin aus Diazomorphin.* Um sicher zu sein, daß wir auf dieser Strecke unseres Weges noch direkte Abkömmlinge des Morphins in Händen hatten, haben wir es für wichtig gehalten, durch Rückverwandlung des Diazomorphins in Morphin eine Kontrolle darüber anzustellen. Der Beweis gelang nach Überwindung einiger Schwierigkeiten, die in der wenig glatten Reduktion der Diazoverbindung durch Alkohol lagen. 2 g salzsaures Diazomorphinanhydrid wurden, in wenig Alkohol (etwa 10 ccm) gelöst, mit Kupferpulver langsam zur Stickstoffabspaltung gebracht; dabei trat intensiver Acetalgeruch auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich in ziemlich bedeutender Menge ein rotbrauner schmieriger Körper ab. Das Filtrat von ihm wurde im Vakuum eingedampft, aus dem amorphen Rückstand löste man das Acetal mit Äther heraus. Nun nahm man das Salz in wenig Wasser auf und brachte durch vorsichtige Fällung mit Soda die Basen daraus zur Fällung. Nachdem zuerst schmierige, gefärbte Anteile abgeschieden waren, von denen man abgoß, fiel auf weiteren Sodazusatz beim Reiben mit dem Glasstab eine fast farblose, krystallinische Base: Morphin. Es schmolz, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 247°, während ein gleichbehandeltes Kontrollpräparat bei 251° schmolz. Die Mischprobe zeigte den Schmelzpunkt 248—249°. Auch die Reaktionen waren die des Morphins.

*Die Kuppelung des Morphins mit Diazobenzol.*

Als Phenol zeigt das Morphin die Eigenschaft, am Ring I mit Diazoverbindungen zu koppeln, und zwar, da die p-Stellung besetzt ist, in der o-Stellung 2. Dies geht daraus hervor, daß durch Reduktion des orangefarbenen Arylazomorphins das gleiche Aminomorphin entsteht, das oben beschrieben wurde. Die Suche nach einer bequemen Methode zu dessen präparativer Gewinnung war die Veranlassung zum Studium der Kuppelungsreaktion.

Die Lösung von 3 g Morphin in verdünnter Essigsäure wird unter Kühlung mit der durch Natriumacetat abgestumpften Diazoniumlösung aus 0,95 g Anilin versetzt. Unter diesen Verhältnissen findet keine Reaktion statt. Dagegen wird beim vorsichtigen Zutropfen von eiskalter Sodalösung bis zur beginnenden alkalischen Reaktion das *Benzolazomorphin* in hellorange-farbenen Flocken fast quantitativ ausgefällt.<sup>1)</sup> Dieses amorphe Rohprodukt ist nicht rein, es enthält einen gelbbraunen Körper, der in Alkali unlöslich ist und durch diese Eigenschaft vom Benzolazomorphin getrennt werden kann. Aus der dunkelroten alkalischen Lösung wird das Kuppelungsprodukt in reinerer Form durch Kohlensäure abgeschieden. Zur Analyse wurde das Präparat in kristallisierte Form gebracht, indem man in ziemlich viel heißem Alkohol löste und die kaltgesättigte, filtrierte Lösung in einem Becherglas der langsamen Verdunstung überließ. Dabei kristallisierte *Benzolazomorphin* in feinen orangegelben Nadelchen, die zu Sternen gruppiert sind, aus. (Schmelzp. 175° unter Zersetzung.)

---

<sup>1)</sup> Als primäres Produkt erscheint ein schön zinnoberroter Körper, der sich alsbald in das stabile Kuppelungsprodukt verwandelt, zum geringen Teil aber auch unter Stickstoffentwicklung Zersetzung erleidet. Über den Reaktionsmechanismus vgl. Dimroth und Hartmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4012 (1908).

0,1086 g gaben 0,2832 CO<sub>2</sub> und 0,0592 H<sub>2</sub>O.

0,1120 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	70,95	71,12
H	5,91	6,10
N	11,06	10,79

Die Base ist in den Alkoholen und Aceton leicht, in Äther ziemlich leicht, in Kohlenwasserstoffen schwer löslich. In Wasser löst sie sich nicht, wird aber beim Einleiten von Kohlensäure in merklicher Menge als Bicarbonat aufgenommen. Die Lösungen in Mineralsäure und in Essigsäure sind orangebraun, die in Alkalien dunkel blutrot. Durch Zinnchlorür und Salzsäure findet leicht Reduktion zu Anilin und Aminomorphin statt. Für die präparative Darstellung dieser Base empfiehlt sich die Verwendung des nur durch Fällung mit Kohlensäure gereinigten Rohprodukts.

5 g davon werden in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Zinngranalien und so viel konz. Salzsäure versetzt, bis eine kräftige Wasserstoffentwicklung eintritt. Schmierig ausgeschiedenes Chlorhydrat wird mit dem Glasstab zerteilt. Nach kurzer Zeit ist alles gelöst, man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad weiter und verarbeitet dann die bei rohem Ausgangsmaterial stets gefärbt bleibende Lösung weiter auf salzsaures Aminomorphin, wie dies oben angegeben ist. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Schmelzpunkt und Eigenschaften des Präparats waren vollkommen die der aus Nitrosomorphin gewonnenen Base.

In ähnlicher Weise wie mit Diazobenzol verläuft die Kuppelung mit p-Diazotoluol; jedoch haben wir hier die Verbindung nicht rein erhalten, sondern nur durch Reduktion zu Aminomorphin ihren Charakter feststellen können.

### 2-Aminokodein.

Im Anschluß an die Beschreibung des Aminomorphins möge hier auch die Darstellung des Methyläthers dieser Base, des *Aminokodeins* angegeben werden. Sie erfolgt

in ganz ähnlicher Weise aus 2-Nitrokodein<sup>1)</sup>, wie wir oben Nitrosomorphin reduziert haben, mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. Das amorphe Chlorhydrat, das in vorzüglicher Ausbeute gewonnen wird, hat sich bis jetzt nicht in deutlich krystallisierte Form bringen lassen, dagegen haben wir die schön krystallisierte Base zur Analyse gebracht. Ihrer Isolierung erwachsen Schwierigkeiten, da sie infolge ihrer sehr starken Basizität, die die aller bekannten Morphinumderivate übertrifft, nur durch konz. Kalilauge ausgefällt wird. Durch häufiges Ausschütteln mit Chloroform wird sie aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Lösungsmittels in schönen Prismen erhalten. (Es wird zweckmäßiger sein, das Chlorhydrat mit Silberoxyd zu zersetzen und die wäßrige Lösung im Vakuum einzudampfen.) Der Schmelzpunkt der aus absolutem Alkohol umkrystallisierten Base liegt bei 226°.

0,1734 g gaben 0,4369 CO<sub>2</sub> und 0,1089 H<sub>2</sub>O.

0,1737 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 17° und 725 mm Druck.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	68,79	68,72
H	7,00	7,02
N	8,92	9,02

2-Aminokodein reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nicht, mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. Von den meisten organischen Lösungsmitteln, namentlich Alkohol und Chloroform, wird es ziemlich leicht aufgenommen, die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch.

Die schwachsaure Lösung wird durch Nitrit diazotiert zu einer echten Diazoniumverbindung, die aus alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung *sofort* einen schön roten Azofarbstoff ausfällt (vgl. dagegen Diazomorphin). Beim Verkochen der wäßrigen Diazoniumlösung entsteht in wenig glatter Reaktion — die Bildung gefärbter Nebenprodukte tritt hier besonders störend auf — 2-Oxykodein. Wir haben.

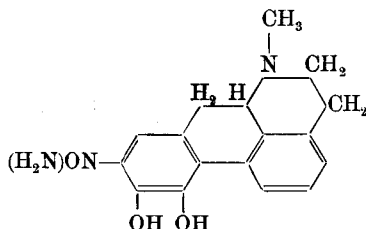
<sup>1)</sup> Dargestellt nach Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3504 (1909).

diese neue Base, die aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $176^{\circ}$  krystallisiert, noch nicht näher untersucht.

0,1611 g gaben 6,2 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_4N$	Gef.
N	4,44	4,27

*2-Nitroso-apomorphin und 2-Amino-apomorphin*



Die Umwandlung des Morphinsystems unter Wasserentziehung in das des Apomorphins ist bis jetzt nur beim Morphin selbst und — mit sehr geringen Ausbeuten — beim Kodein bekannt. Wir haben diesen beiden Fällen zwei neue hinzugefügt durch Überführung des 2-Nitroso- und 2-Aminomorphins in die entsprechenden Apomorphinderivate. Die Umwandlungsreaktion geht hier merklich leichter vor sich, vielleicht deshalb, weil durch die stärkere Belastung des Ringes I mit Substituenten die O-Brückenbindung an Haftfestigkeit einbüßt.

2 g Nitrosomorphinchlorhydrat werden mit 4 ccm 30 proz. Salzsäure  $1\frac{1}{4}$  Stunde lang im Einschlußrohr auf  $145^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einer tiefgefärbten Flüssigkeit, in die ein hellbrauner Körper eingebettet ist, das Chlorhydrat des Nitrosoapomorphins. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man etwa 0,6 g reines Salz in Form feiner verfilzter gelbgrüner Nadelchen, die nach dem Trocknen Seidenglanz besitzen. Das Salz beginnt bei etwa  $200^{\circ}$  sich dunkler zu färben, wird schließlich schwarz, zeigt aber bei  $300^{\circ}$  noch keinen Schmelzpunkt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem aber recht leicht löslich.

0,1405 g gaben 0,0584 AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_{17}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$	Gef.
HCl 10,84	10,57

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung intensiv olivbraune Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reduziert (im Gegensatz zum Nitrosomorphin), Fehlingsche Lösung dagegen auch beim Kochen nicht. Aus der fein verteilten Suspension des Chlorhydrats in Wasser wird durch festes Natriumbicarbonat die *freie Base* als blutrotes Pulver ausgeschieden, unlöslich in Wasser. Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in feinen roten Nadelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

0,1362 g gaben 0,3241 CO<sub>2</sub> und 0,0680 H<sub>2</sub>O.

0,1145 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 17° und 728 mm Druck..

Ber. für $C_{17}H_{16}O_3N_2 \cdot H_2O$	Gef.
C 64,96	64,90
H 5,73	5,58
N 8,91	8,70

In Soda und Ammoniak löst sich Nitrosoapomorphin langsam zu einer braunroten Flüssigkeit, von Natronlauge wird es mit prächtig violetter, grün tingierender Farbe aufgenommen.

Zur Darstellung von *Aminoapomorphin* erhitzt man 3 g salzsaures Aminomorphin mit 10 ccm 30 prozentiger Salzsäure 1½ Stunden lang im Einschlußrohr auf 130°. Die zu Büscheln gruppierten feinen Nadeln werden auf gehärtetem Filter abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure, zum Schluß mit absolutem Alkohol gewaschen. Ausbeute 1,4 g. Das Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich. Durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure — man löst in Wasser und gibt in der Hitze konz. Säure zu — wird es in verfilzten, farblosen, voluminösen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 260—265°, nachdem schon vorher Dunkelfärbung eingetreten ist.



0,1811 g (im Vakuum über konz. Schwefelsäure und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) gaben 0,3797 CO<sub>2</sub> u. 0,0898 H<sub>2</sub>O.

0,1752 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 21° und 702 mm Druck.

0,1744 g „ 0,1391 AgCl (nach Carius).

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2HCl

		Gef.
C	57,46	57,31
H	5,63	5,45
N	7,88	8,16
HCl	20,56	20,28

Die wäßrige Lösung des Salzes scheidet aus Silbernitrat in der Kälte sofort schwarzes Silber aus, Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert. Eisenchlorid gibt im ersten Moment eine tief violette Färbung, die infolge von Oxydation rasch in olivgrün übergeht. Die *freie Base*, das Aminoapomorphin selbst, ist gegen Luftoxydation noch empfindlicher als das Apomorphin. Wir haben sie nur in amorpher Form, als anfangs farblose, rasch sich verfärbende Masse erhalten. Sie fällt aus der Lösung des Salzes mit Bicarbonat als schneeweißer Niederschlag, der aber alsbald violett wird; er ist in Äther leicht löslich. Von Soda, Ammoniak und Ätzlauge wird er sofort unter Salzbildung aufgenommen. Aus der Lösung in Soda und Ammoniak kann man durch Schütteln mit Luft einen amorphen violetten Körper zur Abscheidung bringen (vielleicht das entsprechende Chinonimin), die Lösung in Natronlauge färbt sich, ohne daß ein Niederschlag entsteht, ebenfalls tief violett, nach einiger Zeit erfolgt ein Umschlag in schmutziges Braun.

## II. Die oxydative Aufspaltung des Morphins am Ring I.

### *Das Chinitrol des Morphins.*

Diese Verbindung entsteht *neben* Nitrosomorphin, wenn man auf Morphin in wäßriger Lösung einen Überschuß von salpetriger Säure einwirken läßt. Da aber für ihr Entstehen eine längere Einwirkung der Komponenten aufeinander notwendig ist, Bedingungen, unter denen Nitrosomorphin zerstört wird, so ist es bedauerlicherweise nicht möglich, die beiden Reaktionsprodukte, deren

Summe nahezu der theoretischen Erwartung entsprechen würde, gleichzeitig zu gewinnen. Wir haben durch eigene Versuche festgestellt, daß Nitrosomorphin durch weitere Reaktion mit salpetriger Säure nicht in die hier zu behandelnde Verbindung übergeht, sondern daß es unter Kohlensäure- (und geringer Blausäure-)Entwicklung, wahrscheinlich auch unter Aufspaltung des Ringes I zu einem Derivat des Morphins abgebaut wird, das vielleicht zur Morphinsäure in naher Beziehung steht. Da wir trotz vielfältiger Änderungen in den Reaktionsbedingungen, die die Zusammensetzung und Menge der nitrosen Gase, die Konzentration der Lösung die Reaktionstemperatur betrafen, die Ausbeute an Chinitrolnitrat nie über 30 Proz. steigern konnten, so haben wir das Abbauprodukt des Nitrosomorphins nebenbei in unerwünscht großer Menge bekommen. Da es nicht krystallisierte und deshalb keine Garantie für seinen einheitlichen Charakter gewährte, haben wir uns vorerst nicht mit ihm beschäftigt. Immerhin wird man die Substanz, da sie, abgesehen vom basischen Morphin-Stickstoff *stickstofffrei* und neben der Morphinsäure so wohlfeil und leicht zu gewinnen ist, bei der Fortsetzung der Untersuchung zu berücksichtigen haben.

*Das Chinitrolnitrat* wird unter den verschiedenartigsten Bedingungen stets in fast gleichbleibender Ausbeute erhalten. Man leitet in die Suspension von 5 g Morphin in 100 ccm Wasser, ohne zu kühlen, einen kräftigen Strom von nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure D 1,40), bis die anfangs dunkle, oft grünstichige Lösung einen orangeroten Ton angenommen hat<sup>1)</sup> (Gewichtszunahme etwa 4 g). Nach mehrstündigem Stehen, bisweilen über Nacht, krystallisiert das Nitrat des Morphinchinitrols in prächtig glänzenden, orange-

---

<sup>1)</sup> Versetzt man in dieser Phase der Darstellung eine Probe der Lösung mit Natronlauge, so krystallisiert nach kurzer Zeit das Natriumsalz des Nitrosomorphins aus, nach einigem Stehen ist dies nicht mehr der Fall.

gelben Prismen aus, die manchmal, bei der Ausbildung besonders großer Krystall-Individuen, nahezu rote Farbe besitzen. Ausbeute 1,3—1,4 g.

Das Salz kann nicht umkrystallisiert werden, da es sich schon durch warmes Wasser zersetzt; indes zeigten der äußere Anblick der Krystallisation, die mikroskopische Kontrolle auf Einheitlichkeit und endlich die Analyse von verschiedenen Darstellungen, daß die Substanz rein war. Das Material zu den Analysen I wurde im Exsiccator über Ätzkali und Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet, für II wurde ein lufttrocknes Präparat im Kathodenvakuum (Heizung durch Chloroformdampf) auf konstantes Gewicht gebracht. Dabei mögen — die geringen Differenzen deuten darauf — geringe Mengen Salpetersäure abgegeben worden sein.

I.	0,2345 g	gaben	0,4311 CO <sub>2</sub>	und	0,0949 H <sub>2</sub> O.
	0,2294 g	„	0,4188 CO <sub>2</sub>	„	0,0940 H <sub>2</sub> O.
	0,1843 g	„	17,1 cem Stickgas bei 17° u.	716 mm Druck.	
	0,2237 g	„	20,2 cem	„ 17°	714 mm „
II.	0,2249 g	„	0,4174 CO <sub>2</sub>	und	0,0926 H <sub>2</sub> O.
	0,1645 g	„	0,3035 CO <sub>2</sub>	„	0,0672 H <sub>2</sub> O.
	0,2094 g	„	18,2 cem Stickgas bei 18° u.	712 mm	„

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .HNO <sub>3</sub>	I		II
C	49,88	50,13	49,80	50,62 50,32
H	4,64	4,52	4,58	4,60 4,58
N	10,27	10,26	9,95	9,52 —

1,7667 g verloren im Hochvakuum bei etwa 60° 0,0850 Wasser.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Gef.
H <sub>2</sub> O	4,21	4,81

Morphinchinitrolnitrat löst sich in kaltem Wasser in geringem Maß zu einer hellorangefarbenen Flüssigkeit; die salzbildende Salpetersäure wurde darin mit Nitron nachgewiesen. Beim Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung und Entwicklung von Stickstoffoxyden Zersetzung ein. Auch durch Alkalien, selbst Bicarbonat, wird leicht salpetrige Säure abgespalten, so daß es nicht möglich war, die Base zu isolieren. Statt ihrer wurde stets ein dunkles glasiges Harz erhalten; auch Natrium-

acetat führte nicht zum Ziel. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung des Chinitrolsalzes keine Färbung. Die Lösungen in Alkalien sind tief blutrot.

Auch bei mehreren Reduktionsversuchen sind wir zu keiner krystallisierten Verbindung gekommen; hier gab der prächtige Körper ebenfalls amorphe unerquickliche Derivate. Das einzige charakterisierte Umwandlungsprodukt des Chinitrols, das zu fassen war, ist die Morphinsäure.

### *Morphinsäure.*

Die innere Oxydation des Chinitrols zur Morphinsäure geht bei nicht zu heftigem Erwärmen in konzentriert wäßriger Lösung vor sich. Es bilden sich dabei stets dunkelrote amorphe Nebenprodukte, die die Ausbeute, die aus stöchiometrischen Gründen keine große sein kann, auf etwa 33 Proz. herabdrücken. Zusätze von Oxydationsmitteln haben bisher keine Verbesserung gebracht. Wir haben das Chinitrolnitrat in Mengen von je 0,5 g mit 1,5 ccm Wasser im siedenden Wasserbad bis zur Lösung (5—10 Minuten lang) erhitzt. Dabei entweicht *Stickoxyd* aus der zur Morphinsäure führenden Reaktion, daneben aber auch *Kohlensäure* und, wie es dem Geruch nach scheint, *Cyansäure*; damit stimmt das stets nachweisbare Auftreten von Ammoniak in der Lösung überein. Es findet also offenbar eine teilweise Zerstörung des Moleküls durch die frei werdende salpetrige Säure statt. Beim Erkalten krystallisiert die Morphinsäure als Nitrat in feinen Nadelchen aus, manchmal erst nach längerem Stehen. Aus 12 Portionen = 6 g Chinitrolnitrat gewinnt man durchschnittlich 2 g Morphinsäurenitrat. Zur Reinigung krystallisiert man das Salz aus heißem Wasser um und erhält es so nahezu farblos in schöner Krystallisation. Da es durch Licht gebräunt wird, muß es in dunklen Gefäßen aufbewahrt werden. Morphinsäurenitrat schwärzt sich im Schmelzpunktsröhrchen nach und nach, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystall-

wasser, das beim Trocknen im Kathodenvakuum (bei 61 °) abgegeben wird.

0,1800 g gaben 0,3386 CO<sub>2</sub> und 0,0828 H<sub>2</sub>O.

0,1433 g „ 0,2685 CO<sub>2</sub> „ 0,0657 H<sub>2</sub>O.

0,1056 g „ 7,0 ccm Stickgas bei 19° und 715 mm Druck.

0,9239 g (lufttrocken) verloren 0,0469 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> N.HNO <sub>3</sub>	Gef.	
C	51,51	51,30	51,10
H	5,05	5,14	5,13
N	7,07	7,27	—
H <sub>2</sub> O	4,34	5,07	—

(für das Hydrat)

Das Nitrat (Salpetersäure nachgewiesen durch Nitron) ist in heißem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ganz ohne Zersetzung, löslich, in kaltem dagegen schwer, in organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort reduziert, auch aus Fehlingscher Lösung fällt beim Kochen Kupferoxydul.

Versetzt man die kalt gesättigte oder besser übersättigte Lösung von Morphinsäurenitrat mit konz. Natriumacetatlösung, so krystallisiert beim Reiben die freie Morphinsäure aus; doch wird die Verbindung bei der Schwerlöslichkeit ihrer Säuresalze — wir haben auch das unten beschriebene Chlorhydrat verwendet — auf diese Weise stets mit ihnen vermischt erhalten, so daß wir die Beschreibung der reinen Verbindung auf den Zeitpunkt verschieben müssen, an dem uns mehr Material zur Verfügung steht. Doch können wir die Substanz schon heute durch ihre höchst auffallenden Farbreaktionen charakterisieren. So geht sie schon beim gelinden Erwärmen in Wasser — im Gegensatz zu ihren Salzen — mit tiefgrüner Farbe in Lösung, mit der gleichen, die auch bei Einwirkung von wenig Natronlauge auf die Salze schon in der Kälte auftritt. Die grüne Lösung wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure kirschrot. Gibt man zur wäßrigen Lösung des

Chlorids einige Tropfen Sodalösung, so färbt sich die Lösung karmoisinrot und geht dann in einem bunten Farbenspiel über rotbraun und violett in orangerot über. Über den Chemismus dieser Färbungen fehlt uns vorerst jede Vorstellung.

Da, wie erwähnt, die Versuche zur Gewinnung der freien Säure mehrere Male ein Gemisch mit dem angewandten Salz gaben, haben wir die Zusammensetzung der neuen Verbindung noch durch die vollständige Analyse des Chlorhydrats erhärtet. Dieses erhält man in fast farblosen Nadelchen, wenn man die heiß gesättigte Lösung des Nitrats bei mittlerer Temperatur mit konz. Salzsäure versetzt. Das Chlorhydrat wurde zur Analyse nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und wie das Nitrat im Vakuum der Quecksilberluftpumpe bis zur Gewichtskonstanz (18 Stunden) getrocknet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Nitrat. Die Chlorbestimmung wurde mit einem 12 Stunden im gewöhnlichen Vakuum getrockneten Präparat ausgeführt; die Wasserabgabe im Kathodenvakuum zeigt einen Krystallwassergehalt von 2 Mol. an.

0,1705 g gaben 0,3447  $\text{CO}_2$  und 0,0852  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1236 g „ 4,4 cem Stickgas bei  $16^\circ$  und 718 mm Druck.

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HCl}$

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HCl}$	Gef.
C	55,28	55,14
H	5,42	5,59
N	3,79	3,96

0,5984 g gaben 0,0594  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1190 g „ 0,0447  $\text{AgCl}$ .

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gef.
$\text{H}_2\text{O}$	8,88	9,92
HCl	9,01	9,13

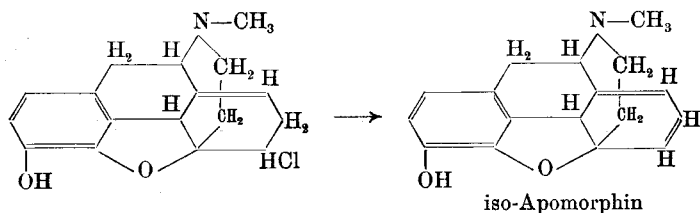
Die Versuche, die Ketongruppe in der Morphinsäure nachzuweisen, die kurz vor Abschluß unserer gemeinsamen Untersuchung angestellt wurden, haben mit Hydroxylamin ein positives, wenn auch nicht ganz scharfes Resultat ergeben. Auf Zugabe einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zur heißen wäßrigen

Morphinsäurechloridlösung schied sich alsbald ein kristallisiertes Salz aus, in dem zwar nicht die für das Oxim verlangte Menge Stickstoff gefunden wurde, aber immerhin so viel mehr gegenüber dem Morphinsäurechlorhydrat, daß kein Zweifel an dem Eintritt eines zweiten Stickstoffatoms in das Molekül bestehen kann.

	Ber. für	Gef.
$C_{17}H_{20}O_6N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$	$C_{17}H_{19}O_6N \cdot HCl \cdot H_2O$	
N	6,96	3,61
		5,79

### Anhang. Über einige neue Derivate des Morphins.

Wir möchten anschließend an die behandelten Reaktionen des Morphins noch einige Derivate dieses Alkaloids beschreiben, die wir teils von theoretischen Gesichtspunkten aus, teils zur pharmakologischen Untersuchung dargestellt haben. Vor allem haben wir versucht, das Isomere des Apomorphins zu gewinnen, das noch die Ringformation des Morphins enthält, aus ihm also durch Abspaltung von Wasser aus dem Ring III entstanden gedacht werden kann. Das Morphin selbst verliert bei Einwirkung wasserentziehender Mittel die Sauerstoff-Brückenbindung und geht in das neue System des Apomorphins über; es schien deshalb die günstigste Aussicht, das obige Ziel zu erreichen, in der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chloromorphid zu liegen.



Auffallenderweise hält Chloromorphid das Chlor ziemlich fest gebunden, so daß durch Alkalicarbonat oder Natriumacetat erst bei höheren Temperaturen eine Chlorwasserstoffabspaltung möglich war; unter diesen Bedingungen ließ sich die erwartete Verbindung nicht

isolieren.<sup>1)</sup> Aminbasen von primärer und sekundärer Natur treten leichter in Reaktion; wir haben so mit Diäthylamin in glatter Umsetzung *Diäthylaminomorphid* erhalten, das Analogon des schon früher von Vongerichten dargestellten Piperidokodids.<sup>2)</sup> Der Übergang in iso-Apomorphin unter Abspaltung von Diäthylamin war nicht zu erreichen.

Mit Trimethylamin erhält man aus Chloromorphid beim 1½ stündigen Erhitzen im Einschlußrohr das kristallisierte quartäre Ammoniumsalz, dessen Base auch erst unter so extremen Bedingungen die Hofmannsche Spaltung erleidet, daß auf diesem Weg das Ziel ebenfalls nicht erreicht werden konnte.

*Chloromorphid.* Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Morphin erhält man diese Base in Ausbeuten von 70 bis 90 Proz. der Theorie unter folgenden Verhältnissen: 20 g im Vakuum bei 100° entwässertes Morphin werden allmählich unter starker Kühlung im Kältegemisch in 40 g Thionylchlorid<sup>3)</sup> eingetragen. Unter Entwicklung von schwefliger Säure geht die Base, namentlich bei gutem Schütteln, rasch in Lösung. Wenn alles zu einem klaren, hellgelben Sirup geworden ist, läßt man noch etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und entfernt dann das überschüssige Thionylchlorid unter Verwendung einer Siedecapillare im Vakuum bei Zimmertemperatur. Hierauf wird die zähflüssige Masse auf Eis gebracht und der Kolbeninhalt mit Eis nachgespült. Durch eifriges Rühren bringt man alles mit 750 bis 1000 ccm Wasser (bzw. Eis) in Lösung. Aus der sauren Lösung wird das Chloromorphid durch die nötige Menge

---

<sup>1)</sup> Die amorphen Produkte, die Göhlich (Arch. d. Pharm. 231, 235 [1893]) aus Chlorokodid mit Alkalien erhalten hat, zeigen keine zur weiteren Untersuchung einladenden Eigenschaften.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1590 (1903).

<sup>3)</sup> Einmal über wenig Chinolin destilliertes technisches Thionylchlorid ist genügend rein. Vgl. Besthorn, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2004 (1908).



Soda (keinen Überschuß!) in farblosen amorphen Flocken ausgefällt: nach dem Trocknen zeigt es, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von  $193^{\circ}$ . Besonders rein erhält man das Präparat, wenn man die amorphe Fällung sofort in viel Äther aufnimmt; sie krystallisiert dann bald in glasglänzenden Prismen aus. Auf analoge Weise läßt sich auch Chlorokodid bequem gewinnen.

*Diäthylaminomorphid.*

2 g Chloromorphid und 2 g Diäthylamin werden im Einschlußrohr 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Der mit den großen Blättern des salzsauren Diäthylamins durchsetzte Rohrinhalt wird im Vakuum vom Überschuß der flüchtigen Base befreit, dann nimmt man in verdünnter Salzsäure auf und fällt die neue Base durch Zusatz von Soda fraktioniert aus; die ersten braunen Fällungen werden verworfen. An nahezu farblosem, amorphem Diäthylaminomorphid erhält man etwa 1,4 g; durch zweimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wird die Substanz rein in schönen Prismen vom Schmelzp.  $203^{\circ}$  erhalten.

0,2086 g gaben 0,5682  $\text{CO}_2$  und 0,1566  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1393 g „ 10,2 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 724 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.
C	74,12	74,29
H	8,23	8,40
N	8,23	8,20

Die Base ist löslich in verdünnten Alkalien, unlöslich in Soda und Ammoniak. Durch langsames Verdunsten der salzsauren Lösung erhält man ein krystallisiertes Chlorhydrat, das bei  $268^{\circ}$  unter Aufschäumen schmilzt. Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Die Lösung der Base in Natronlauge reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Durch Erwärmen der Base mit Jodmethyl auf dem Wasserbad entsteht das *Monojodmethylat*, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Nach

dem Umkrystallisieren liegt sein Schmelzpunkt bei 268° (unter Zersetzung).

0,1803 g gaben 0,0868 AgJ.

	Ber. für $C_{22}H_{31}O_2N_2J$	Gef.
J	26,31	26,01

### *Mono- und Di-chloracetylmorphin.*

2 g entwässertes Morphin werden unter Kühlung mit 4 g Chloracetylchlorid übergossen und nach dem Vermischen und Lösen 2½ Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die zähe Reaktionsmasse wird mit Eis gelöst, die Base mit Soda gefällt, sofort in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit einer Stange geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet. Nach einigem Stehen krystallisiert Di-chloracetylmorphin vom Schmelzpunkt 135° aus. In ihm sind die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen durch Chloracetyl —CO.CH<sub>2</sub>Cl substituiert, so daß man es auch als Dichlor-herion bezeichnen könnte.

0,2700 g gaben 0,1696 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_5NCl_2$	Gef.
Cl	16,21	15,54

Die Verbindung ist sehr unbeständig und geht äußerst leicht unter Verlust einer Chloracetylgruppe in Monochloracetylmorphin über. Aus diesem Grund erhält man häufig nur diese zweite Base. Chloracetylmorphin krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln, die sich bei 234° unter Aufschäumen zersetzen.

0,2868 g gaben 9,8 cem Stickgas bei 15° und 712 mm Druck.

0,2719 g „ 0,1052 AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_4NCl$	Gef.
N	3,88	3,78
Cl	9,82	9,57

### *Benzolsulfomorphin.*

2 g Morphin werden mit 4 g Benzolsulfochlorid 2 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die zähe Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure in

Lösung gebracht. das überschüssige Benzolsulfochlorid wird durch Äther weggenommen. Nach einigem Stehen krystallisiert aus der wäßrigen Lösung das schwer lösliche Benzolsulfonat des Benzolsulfomorphins in feinen Nadelchen aus. Schmelzpunkt des aus heißem Wasser umkrystallisierten, vollkommen chlorfreien Salzes  $140^{\circ}$ . Ausbeute 2,5 g.

0,3024 g gaben 0,2360  $\text{BaSO}_4$  (nach Carius).

Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NS} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$		Gef.
S	10,97	10,72

Die Base wird mit Soda in Freiheit gesetzt und sofort, namentlich aus Äther, krystallisiert gewonnen. Sie schmilzt bei  $165^{\circ}$ .

0,2990 g gaben 0,1629  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NS}$		Gef.
S	7,53	7,48

Benzolsulfomorphin ist in Natronlauge unlöslich, ein Zeichen, daß das Phenolhydroxyl am Ring I substituiert ist.

Der Firma C. H. Böhringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh., die uns das kostspielige Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung in reichlichen Mengen zur Verfügung gestellt hat, möchten wir auch hier bestens danken.

## Zellstoffviscose und Stärkeviscose;

von *H. Ost*, *F. Westhoff* und *L. Gessner*.

[Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 8. Mai 1911).

Die Zellstoffviscose, welche zur Herstellung der Viscoseseide dient, ist von ihren Entdeckern Cross und Bevan sehr eingehend untersucht worden. Tränkt man Cellulose mit Natronlauge von 1,2 spez. Gew., preßt ab und übergießt die zurückbleibende Alkalicellulose in einer Stöpselflasche mit Schwefelkohlenstoff, so läßt sich nach 8—24 Stunden die verschleimte bräunliche Masse zu einer äußerst zähen Lösung verrühren. Auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  sind wenigstens 2 Mol. Ätznatron und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zu verwenden. Die Lösung enthält ein Xanthogenat  $CS \begin{smallmatrix} \swarrow SNa \\ \searrow OZ \end{smallmatrix}$ , mit dem Celluloserest Z, bzw. dessen Alkaliverbindung  $NaS-CS-OZ-ONa$ . Beim Stehen wird die Viscose dünner, sie „reift“, dabei geht nach Cross und Bevan der einfache  $C_6$ -Celluloserest in den  $C_{12}$ - und zuletzt in den  $C_{24}$ -Rest über, bis nach mehreren Tagen die Lösung unter Ausscheidung von Cellulose koaguliert. Da der Verlauf dieses Reifungsprozesses wie die ganze Chemie der Cellulose noch recht unklar ist, so haben wir eine neue Studie darüber angestellt und haben zur weiteren Erläuterung die *Stärkeviscose* herangezogen. Die Stärke bildet, was bisher nicht bekannt ist, eine der Zellstoffviscose analoge Verbindung, die viel beständiger ist als diese und den Verlauf des Reifens sicherer zu verfolgen gestattet.

### *Stärkeviscose.*

Übergießt man Stärke mit Natronlauge von mehr als 2 Proz. Gehalt, so wird sie sofort verkleistert, ein

**Vorgang.** der vielleicht dem Merzerisieren des Zellstoffs entspricht. Zur Herstellung von Stärkeviscose verfährt man am besten folgendermaßen. Man suspendiert 10 g Kartoffelstärke in einer Stöpselflasche in 20–25 ccm Schwefelkohlenstoff und gibt unter Umschwenken wenigstens 2 Mol. Ätznatron als 10–20 prozentige Lauge auf einmal hinzu; es entsteht ein homogener kurzer Kleister mit fein verteilten Schwefelkohlenstofftröpfchen, welcher nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur in gelbes, fadenziehendes Xanthogenat übergeht; dieses löst sich beim Durchkneten mit kaltem Wasser zu einer viscosen Flüssigkeit auf; der Überschuß von  $\text{CS}_2$  verdunstet. Alkohol und gesättigte Salzlösungen fallen aus der Lösung lederartiges Xanthogenat, Mineralsäuren und starke Essigsäure setzen unveränderte Stärke, neben  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , in Freiheit; sehr verdünnte Essigsäure greift das Xanthogenat zunächst nicht an und zersetzt nur die beigemengten Sulfo-carbonate unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ . Beim Stehen wird Stärkeviscose dünner, sie „reift“, aber auch nach Monaten tritt kein Koagulieren ein; zum Verspinnen scheint sie sich nicht zu eignen. Durch Erhitzen wird Stärkeviscose zersetzt.

Zur Darstellung guter Stärkeviscosen dürfen Menge und Konzentration der Natronlauge sehr schwanken; es wurden, bei Anwendung von je 10,8 g Stärke ( $= \frac{1}{15}$  Mol., wasserfrei, lufttrocken angewendet), erhalten:

Stärke	NaOH	Viscose
1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	1 Mol. von 13,3 Proz.	keine Viscose
1 „ „	2 „ „ 13,3 „	gute „
1 „ „	3 „ „ 13,3 „	gute „
1 „ „	5 „ „ 13,3 „	gute „
1 „ „	3 „ „ 1,5 „	keine „
1 „ „	3 „ „ 2,9 „	keine gute Viscose
1 „ „	3 „ „ 4,7 „	gute Viscose
1 „ „	3 „ „ 12,9 „	gute „
1 „ „	3 „ „ 22,9 „	gute „
1 „ „	19 „ „ 50,0 „	keine „

Demnach geben 2—3 Mol. NaOH in 5—20 prozentiger Lösung gute Viscosen, mehr Natron bildet nur mehr Sulfo-carbonat, eine 50 prozentige Lauge gibt weder Natronstärke noch Viscose, die Einwirkungsdauer von 24 Stunden genügt.

Zur Isolierung des festen Xanthogenats wird die rohe Viscose mit allmählich zugesetztem Alkohol „verrührt“, oder besser in dünnem Strahl in viel kalten Alkohol „eingetropft“, unter Bewegung mit einem Pistill; in letzterem Falle wickelt sich das Xanthogenat fadenförmig um das Pistill und läßt sich leicht aus der gelben Mutterlauge, welche die Thiocarbonate, Ätznatron usw. enthält, herausheben. Das Produkt wird wieder in Wasser gelöst, was keine Schwierigkeiten hat, und mit Alkohol ebenso gefällt, bis das Xanthogenat farblos ist und mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Diese Reinigung ließ sich nur viermal wiederholen, schließlich blieb der Niederschlag feinst verteilt in der Flüssigkeit schweben und konnte von dieser nicht getrennt werden. Das Trocknen der Niederschläge machte Schwierigkeiten; es gelingt durch Kneten der zähen Masse mit Alkohol und dann mit Äther: im Vakuum-exsiccator blähen die entweichenden Ätherdämpfe den Teig zu einer voluminösen Masse auf, die sich alsbald pulverisieren läßt und an Gewicht nicht mehr verliert; farblose Präparate färben sich dabei wieder gelb, ohne aber ihr Gewicht zu verändern.

*Analyse.* Zur Bestimmung des Natriums wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (und  $\text{HNO}_3$ ) abgeraucht und als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gewogen. Titrieren der Lösungen *reiner* Xanthogenate mit Schwefelsäure gab dieselben Werte. Durch Titrieren des Gesamt- und des Xanthogenatnatriums in den rohen Lösungen mit Schwefelsäure bzw. mit Essigsäure, wie es Cross und Bevan für Zellstoffviscose angeben, erhielten wir bei beiden Viscosen unscharfe Resultate. Den Schwefel bestimmten Cross und Bevan durch Oxydation mit Hypochloritlösung; wir fanden bei beiden Viscosen mit

Hypochlorit oder -bromit zu wenig Schwefel, weshalb wir nach Carius mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 150—200° oxydierten. So gab z. B. ein Präparat Stärkeviscose nach Carius 13,38 und 13,21 Proz. S, mit Hypobromit nur 11,84 und 11,62 Proz. S; zwei verschiedene Präparate Zellstoffviscose gaben nach Carius 17,8 bzw. 13,4 Proz., mit Hypobromit 14,3 bzw. 12,4 Proz. S. Zur Bestimmung der Stärke wurde die Xanthogenatlösung mit Salzsäure zerlegt,  $H_2S$  und  $CS_2$  verjagt, die Stärke nach Sachsse verzuckert und die Dextrose mit Fehlingscher Lösung bestimmt; letztere Methode wurde nach Ost<sup>1)</sup> mit reiner Stärke auf Zuverlässigkeit geprüft.

*Xanthogenate aus junger Stärkeviscose.* Durch das wiederholte Lösen und Ausfällen erleidet Stärkexanthogenat hydrolytische Zersetzungen, so daß eine feste Substanz von konstanter Zusammensetzung nicht herstellbar ist. Außerdem treten Veränderungen beim Stehen der Lösungen, beim Reifen ein. Um zunächst die letzteren auszuschließen, wurde das Xanthogenat aus frischen Viscosen alsbald nach der Darstellung ausgefällt und nach drei- bzw. viermaliger Reinigung durch Auflösen und Fällen analysiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zu jedem Versuche verwendeten wir 26,7 g lufttrockene = 21,6 g wasserfreie Stärke und führten sie mit 2 oder 3 Mol. NaOH auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  in wechselnder Konzentration in Viscose über, nach der Tabelle; ebenso sind die zum Lösen und Fällen verwendeten Wasser- und Alkoholmengen in der Tabelle (S. 344) angegeben.

Die analysierten Präparate sind Xanthogenatgemische von wechselnder Zusammensetzung, auch bei gleicher Darstellung und Reinigung; sie enthalten auf einen Stärkerest  $C_6H_{10}O_5$ :

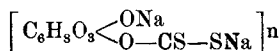
1,85—0,83,	meist	1,35—1,25	At. Schwefel und
1,92—0,65,	„	1,3 —1,2	„ Natrium.

<sup>1)</sup> Chem-Zeitung 1895, II, 1501.

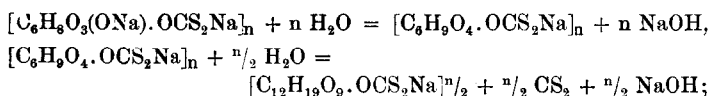
Nr.	NaOH		Art der Reinigung	Zusammensetzung des Xanthogenats					
	Mol.	Proz.-gehalt		in Prozenten			Auf 1 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> -Rest Atome		
				C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	S	Na	S	Na	
1 a	2	10,0	ausgerührt						
			a) 250 Wasser, 750 Alkohol						
			b) 200 „ 750 „						
			c) 150 „ 600 „	39,27	14,33	10,73	1,85	1,92	
1 b			d) 100 „ 300 „	54,66	8,97	9,50	0,83	1,22	
2	2	13,3	eingetropft						
			a) 250 Wasser, 750 Alkohol						
			b) 250 „ 750 „						
			c) 200 „ 600 „	55,47	14,96	9,87	1,37	1,25	
3	3	5,0	ausgerührt						
			a) 0 Wasser, 750 Alkohol						
			b) 200 „ 600 „						
			c) 150 „ 600 „	53,48	12,01	11,64	1,14	1,53	
4	3	10,0	ausgerührt						
			a) 250 Wasser, 750 Alkohol						
			b) 200 „ 750 „						
			c) 150 „ 600 „	30,15	10,55	7,78	1,77	1,82	
5 a	3	13,3	eingetropft						
			a) 500 Wass., 1000 Alkohol						
			b) 300 „ 750 „						
			c) 250 „ 650 „	61,0	13,24	8,34	1,10	0,96	
5 b			d) 150 „ 400 „	69,7	14,18	6,48	1,03	0,65	
6	3	13,3	eingetropft						
			a) 250 Wass., 1000 Alkohol						
			b) 300 „ 750 „						
			c) 250 „ 650 „	53,88	13,45	9,40	1,26	1,23	
7 a	3	13,3	eingetropft						
			a) 250 Wasser, 750 Alkohol						
			b) 250 „ 750 „						
			c) 200 „ 600 „	56,17	14,95	10,50	1,85	1,32	
7 b			d) 150 „ 500 „	58,11	14,29	9,87	1,24	1,20	
8 a	3	13,3	eingetropft						
			a) 250 Wasser, 750 Alkohol						
			b) 200 „ 750 „						
			c) 150 „ 600 „	55,81	14,93	9,34	1,35	1,18	
8 b			d) 100 „ 400 „	56,64	14,40	7,94	1,29	0,99	



Man darf wohl als sicher annehmen, daß zunächst das normale Natriumxanthogenat



entsteht; das Stärkemolekül  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  bildet eine Dinatriumstärke  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{ONa})_2]_n$ , worin eine Gruppe ONa mit Schwefelkohlenstoff reagiert; dies normale Xanthogenat enthält auf einen  $\text{C}_6$ -Stärkerest je 2 At. S und Na. Die Hydrolyse beim Lösen und Fällern verläuft nach zwei Richtungen, einmal unter Abspaltung des Alkoholatnatriums, und zweitens unter Verseifung und Abspaltung der Sulfocarbonatgruppe:



so daß folgende Xanthogenate entstehen können:

1.  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3(\text{ONa}).\text{OCS}_2\text{Na}]_n$  mit 1 Rest  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ : 2 At. S: 2 At. Na.
  2.  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4.\text{OCS}_2\text{Na}]_n$  „ 1 „  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ : 2 „ S: 1 „ Na.
  3.  $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_8(\text{ONa}).\text{OCS}_2\text{Na}]_{n/2}$  „ 1 „  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ : 1 „ S: 1 „ Na.
  4.  $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9.\text{OCS}_2\text{Na}]_{n/2}$  „ 1 „  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ : 1 „ S:  $1/2$  „ Na.
  5.  $[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_{13}(\text{ONa}).\text{OCS}_2\text{Na}]_{n/3}$  „ 1 „  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ :  $2/3$  „ S:  $2/3$  „ Na.
  6.  $[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_{14}.\text{OCS}_2\text{Na}]_{n/3}$  „ 1 „  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ :  $2/3$  „ S:  $1/3$  „ Na.
- usf.

Die Präparate 1a und 4 nähern sich der Formel 1, die meisten liegen zwischen den Formeln 1—3, einzelne zwischen 3 und 4; „Ausrühren“ hydrolysiert weniger als „Eintropfen“. Die Versuche 1, 5, 7 und 8 zeigen übereinstimmend, daß durch die vierte Fällung die Gehalte an Schwefel und Natrium gegen die dritte Fällung abgenommen haben. Die beiden hydrolytischen Spaltungen verlaufen mit verschiedenen Geschwindigkeiten, meist sinkt der Natriumgehalt etwas schneller als der Schwefelgehalt. Der Stärkerest kondensiert sich nur scheinbar mit fortschreitender Hydrolyse, in Wirklichkeit bleibt das Stärkemolekül  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  unverändert, es verliert nur mehr und mehr von seinen ONa- und  $\text{OCS}_2\text{Na}$ -Resten. Die Xanthogenate lösen sich nach viermaliger

Fällung noch klar in Wasser zu zähen Flüssigkeiten und enthalten keine durch Jodlösung nachweisbare freie Stärke. Zerlegt man die gereinigten Präparate mit alkoholischer Salzsäure, so fällt in berechneter Menge Stärke aus, die mit Alkohol und Äther gereinigt sich mit Jodlösung tief blau färbt, nicht reduziert und in Wasser bei 2 At. gelöst dasselbe Drehungsvermögen:  $[\alpha]^D = +196^\circ$  besitzt wie frische Stärke.

*Das Reifen.* Beim Altern weicht die Stärkeviscose wesentlich von der Zellstoffviscose ab; während letztere an Viscosität anfangs verliert, dann wieder gewinnt und nach 4—6 Tagen (bei Zimmertemperatur) koaguliert, wird Stärkeviscose immer dünnflüssiger und koaguliert auch nach Monaten nicht. Eine aus 21,6 g Stärke und 160 ccm 10 prozentiger Natronlauge bereitete, durch dreimaliges Fällern gereinigte und schließlich in 400 g Wasser gelöste Viscose wurde nach verschiedenen Zeiten im Englerschen Viscosimeter bei  $20^\circ$  auf Viscosität geprüft; diese betrug anfangs 130, fiel dann rasch, später langsamer und nach 25 Tagen auf 9, wie folgende Kurventafel gezeigt:

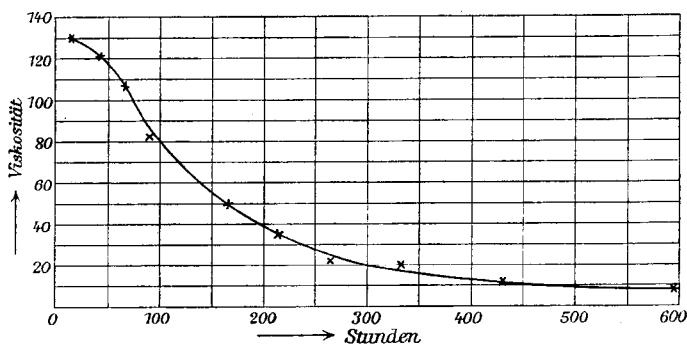


Fig. 1.

Ähnlich verhält sich rohe Stärkeviscose; Zusatz von Natronlauge oder von Essigsäure bis zur Phenolphthaleinneutralität vermindert die Viscosität, noch mehr und rascher Erwärmen.

Bei diesem „Reifen“ der Stärkeviscose finden ähnliche hydrolytische Vorgänge statt, wie beim wiederholten Lösen und Ausfällen junger Viscose, doch geht die Hydrolyse weiter. Zum Studium des Reifungsvorganges wurde eine größere Menge Rohviscose dargestellt und von Zeit zu Zeit Proben davon durch dreimaliges Fällen, wie oben beschrieben, gereinigt und die festen Xanthogenate analysiert. Es wurde gefunden:

Nach	Prozente			Auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ Atome	
	$C_6H_{10}O_5$	S	Na	S	Na
$\frac{1}{2}$ Tag	30,15	10,55	7,78	1,77	1,82
3 Tagen	58,25	13,22	7,32	1,15	0,89
5 „	60,63	11,73	6,86	0,98	0,80
12 „	62,37	4,20	2,56	0,34	0,29
20 „ <sup>1)</sup>	73,04	4,77	4,15	0,33	0,40

Durch 12 tägiges Stehen und dreimaliges Fällen ist demnach aus dem normalen primären Xanthogenat  $[C_6H_8O_3(ONa).OCS_2Na]_n$  ein solches entstanden, welches auf einen Stärkerest  $C_6H_{10}O_5$  nur noch je etwa  $\frac{1}{3}$  Atom Schwefel und Natrium enthält, oder eine Sulfocarbonatgruppe auf einen  $C_{36}$ -Stärkerest, entsprechend der Formel  $[C_{36}H_{58}O_{28}(ONa).OCS_2Na]_n^{1/6}$ ; und diese Abspaltung der —ONa- und —OCS<sub>2</sub>Na-Gruppen ist während der 20 Tage ziemlich gleichmäßig fortgeschritten. Nach weiteren 2 Monaten war noch keine Stärke abgeschieden, sondern war anscheinend noch als Xanthogenat, nur sehr dünnflüssig, gelöst.

Diese hydrolytische Zersetzung des ursprünglichen Xanthogenats ist nun aber keineswegs die Ursache der Abnahme der Viscosität beim Reifen, was auch nicht wahrscheinlich ist, solange der große Molekülkomplex mit  $(C_6H_{10}O_5)_n$ -Stärkeresten bestehen bleibt. Vielmehr ist das Dünnerwerden der Viscose lediglich eine Folge der

<sup>1)</sup> Nur zweimal gefällt. Weitere Versuche s. Dissertation Gessner, Stärkeviscose usw., Hannover 1911.

Einwirkung des Ätznatrons auf die Stärke, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. 21,6 g Stärke wurden mit 160 ccm 10 prozentiger Natronlauge in Viscose verwandelt, auf 500 ccm verdünnt und sogleich, nach 14 und nach 21 Tagen auf Viscosität geprüft. Andererseits wurden 21,6 g Stärke nur mit 160 ccm 10 prozentiger Natronlauge behandelt und diese Natronstärke nach 14 bzw. 21 Tagen in Viscose übergeführt und deren Viscosität sogleich bestimmt. Die Viscositäten betragen, bei 20°:

	Alternde Viscose aus frischer Natronstärke	Junge Viscose aus alter Natronstärke
frisch . . . . .	116	—
nach 14 Tagen . . .	28	31
„ 21 „ . . .	22	27

Unter dem Einfluß des Ätznatrons erleidet demnach die Stärke eine erhebliche Veränderung, die sich in der Dünnflüssigkeit ihrer Xanthogenatlösungen äußert, durch die gewöhnlichen Reaktionen aber nicht nachweisbar ist, die Stärke wird nicht in Dextrine verwandelt. Reinigt man Stärke nach 21 tägiger Einwirkung der 10 prozentigen Natronlauge, so gibt sie dieselbe tiefe Blaufärbung mit Jodlösung wie frische und wie die aus junger Viscose regenerierte Stärke, reduziert nicht Fehlingsche Lösung und hat ein spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]^D = +195$  bis  $+196^\circ$ . Aber dennoch muß wohl angenommen werden, daß durch die Wirkung des Ätznatrons das große Stärkemolekül  $(C_6H_{10}O_5)_n$  eine Verkleinerung erlitten hat, welche durch die üblichen Reaktionen nicht nachweisbar ist. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß lösliche Stärke und hochmolekulare Dextrine mit Ätznatron und Schwefelkohlenstoff von vornherein nur sehr dünnflüssige Xanthogenatlösungen zu bilden vermögen. Die Vorgänge beim Reifen der Stärkeviscose würden demnach, außer in der Abspaltung von Resten  $-\text{ONa}$ - und  $-\text{OCS}_2\text{Na}$ -, in einer Verkleinerung des Faktors  $n$  des Stärkemoleküls bestehen.

*Zellstoffviscose*

wird wie folgt dargestellt: 5 g Verbandwatte oder andere gereinigte Cellulose werden mit Natronlauge von 1,2 spez. Gew. (= 17,7 Proz. NaOH, besser als 15 prozentige) getränkt und nach einigen Stunden auf 20 bis 21 g Gewicht abgepreßt, so daß auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  etwa 2,5 Mol. NaOH in der Cellulose verbleiben. Die Alkali-cellulose wird gelockert in einer Stöpselflasche mit 3 ccm Schwefelkohlenstoff (3,8 g = 1,7 Mol.) übergossen und bei Zimmertemperatur hingestellt. Nach 1–2 Stunden beginnen die Fasern gelb zu werden und zu verschleimen und sind nach 24 Stunden zu einer schwarzbraunen Gallerte zusammengefallen. Da sich diese kompakte Masse schwer in Wasser lösen läßt, wartet man das völlige Zusammenfallen nicht ab, sondern verrührt sie schon nach 8 bis 10 Stunden mit viel Wasser oder Natronlauge in einer Reibschale, wobei sie alsbald klar in Lösung geht. Die sehr zähflüssige Lösung hält sich ohne überschüssiges Ätznatron bei Zimmertemperatur nur 4–6 Tage, worauf sie unter Abscheidung von Cellulosegallerte fest wird; bei Siedehitze koaguliert sie sofort. Gegen Alkohol und Salzlösungen, sowie gegen Säuren verhält sie sich wie Stärkeviscose. Mit freiem Ätznatron ist die Lösung dünnflüssiger und bedeutend haltbarer; eine Viscose z. B. mit 2 g Cellulose und 6–9 g freiem NaOH in 100 ccm hält sich 3 Monate, mit mehr Ätznatron nimmt die Haltbarkeit wieder ab.

Die Befunde von Cross und Bevan über die in der Viscose gelösten Xanthogenate können wir im allgemeinen bestätigen. Primär scheint, wie bei der Stärkeviscose, ein Natriumxanthogenat von der Zusammensetzung  $[C_6H_8O_3(ONa).OCS_2Na]_m$  zu entstehen, mit je 2 Atomen Schwefel und Natrium auf einen Zellstoffrest  $C_6H_{10}O_5$ ; dies primäre Xanthogenat erleidet aber beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol weitergehende Hydrolyse als das Stärkexanthogenat. Es wurde deshalb, um das primäre Reaktionsprodukt zu isolieren, die aus Zellstoff,

Natronlauge und  $\text{CS}_2$  erhaltene Masse nicht in Wasser gelöst, sondern unmittelbar mit 75er und 95er Alkohol und Äther ausgeknetet und ausgewaschen, und das noch gefärbte Produkt im Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert, Schwefel und Natrium wurden nach S. 342, die Cellulose durch Ausfällen mit Salzsäure, Waschen, Trocknen bei  $120^\circ$  und Wägen bestimmt; ein Kontrollversuch zeigte, daß die angewendete Cellulose auf diese Weise quantitativ wiedergewonnen wird. Zu diesen Versuchen diente z. T. frische, z. T. alte Alkalicellulose.

Alkalicellulose		Einwirkung des CS <sub>2</sub>	Gereinigtes Xanthogenat				
dazu Na- tronlauge von	Alter		Prozentgehalt			Auf 1 Mol. C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Atome	
			Cellulose	S	Na	S	Na
17,7 Proz.	2 Tage	7 Stdn.	49,63	15,77	10,32	1,61	1,47
17,7 „	2 Mon.	10 „	47,41	15,83	10,45	1,69	1,55
17,7 „	9 „	10 „	37,72	16,10	12,64	2,16	2,36
30 „	1 Tag	12 „	42,03	20,67	13,94	2,49	2,33

Diese Analysen dürfen als Beweis gelten, daß das von Cross u. Bevan vermutete  $\text{C}_6$ -Xanthogenat primär wirklich entsteht; die etwas höheren Gehalte an Schwefel und Natrium bei Anwendung sehr alter Alkalicellulose oder stärkerer Natronlauge können in der Schwierigkeit der Reinigung ihre Ursache haben. Löst man aber das rohe Xanthogenat in Wasser und fällt mit Alkohol, so erhält man schon bei einmaliger Reinigung Produkte von sehr wechselnder Zusammensetzung; so erhielten wir aus frischer Viscose Xanthogenate mit 1,9—0,75 Atomen Schwefel und 2—1,5 Atomen Natrium auf einen Cellulose-rest  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .<sup>1)</sup> Aber bei ein und demselben Präparat verläuft die Hydrolyse bei wiederholtem Lösen und Fällen mit ähnlicher Regelmäßigkeit wie bei Stärkeviscose, geht nur weiter. Es seien folgende drei Versuche mitgeteilt: a) 10 g Verbandwatte wurden mit 17,7 prozentiger Natron-

<sup>1)</sup> Näheres enthält die Dissertation von F. Westhoff: Zur Kenntnis der Viscose, Hannover 1911.

lange getränkt, auf 40 g abgepreßt, die Natroncellulose nach 24 Stunden mit 10 ccm  $\text{CS}_2$  übergossen, nach 10 Stunden in 700 Wasser gelöst, mit 1,5 Liter Alkohol ausgefällt, gewaschen und ausgepreßt. Ein Teil des fast farblosen Xanthogenats wurde mit Äther behandelt, getrocknet und analysiert; das übrige noch mehrere Male ebenso in Wasser gelöst und ausgefällt. b) 10 g Verbandwatte wurden als Alkalicellulose vor der Zugabe des  $\text{CS}_2$  3 Tage hingestellt, sonst ebenso behandelt. c) 10 g Verbandwatte wurden mit 30 prozentiger Natronlauge, sonst wie a) in Viscose umgewandelt und gereinigt. Die drei Präparate enthielten nach den einzelnen Fällungen auf einen  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Rest Schwefel und Natrium in Atomen:

	Nach der									
	1. Fällung		2. Fällung		3. Fällung		4. Fällung		5. Fällung	
	S	Na	S	Na	S	Na	S	Na	S	Na
A	0,62	1,34	0,51	0,89	0,66	0,55	0,26	0,23	0,12	0,14
B	0,99	1,66	0,97	1,33	1,02	0,87	0,67	0,48	—	—
C	1,92	2,01	1,09	1,22	1,05	0,80	—	—	—	—

Die drei Xanthogenate enthielten also nach der ersten Fällung 0,62—1,92 Atome Schwefel und 1,34 bis 2,01 Atome Natrium, nach der vierten Fällung nur noch 0,26—0,67 Atome S und 0,23—0,48 Na; schließlich werden die Produkte in Wasser unlöslich und bestehen aus freier Cellulose.

Beim *Reifen* der rohen Zellstoffviscose nimmt die anfangs sehr große Zähflüssigkeit stark ab, steigt dann aber wieder an. Je 5 g Watte wurden mit Natronlauge von 17,7 Proz. getränkt, auf 20 g abgepreßt und die Alkalicellulose wie folgt in Viscose übergeführt:

	Alkalicellulose Alter	Xanthogenat gelöst in
1	1 Tag	300 ccm Wasser
2	1 „	300 ccm Natronlauge von 3 Proz.
3	6 Tage	300 ccm Wasser
4	6 „	300 ccm Natronlauge von 3 Proz.

Die Viscosität dieser Lösungen wurde am ersten und an den folgenden Tagen bis zum Festwerden mit dem Englerschen Viscosimeter bei 20° bestimmt, sie betrug bei 1) anfangs 20,3, fiel auf 17,3 und stieg am 4. Tage vor dem Gelatinieren auf 33, nach folgender Kurventafel:

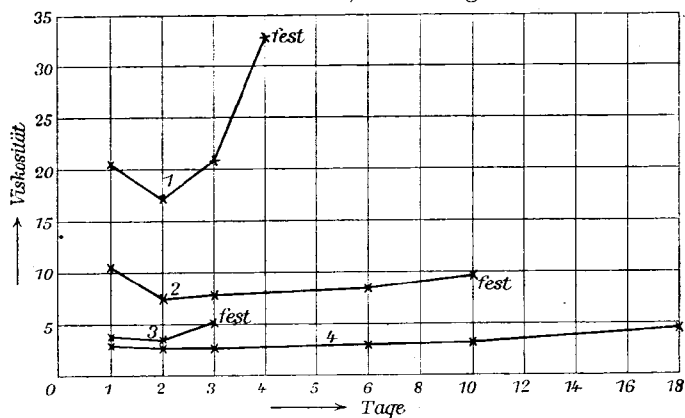


Fig. 2.

Die anfängliche Abnahme der Viscosität, welche bei Viscosen aus jungen Alkalicellulosen am stärksten ist, rührt (übereinstimmend mit Cross und Bevan) von der Einwirkung des Ätznatrons auf die Cellulose her, wie bei der Stärkeviscose, was folgende Versuche zeigen. Je 5 g Watte wurden mit Natronlauge von 17,7 Proz. in Alkalicellulose, und diese sofort oder nach längerem Stehen in das Xanthogenat übergeführt, in 300 ccm Natronlauge von 3 Proz. gelöst und sofort auf Viskosität geprüft; es wurden gefunden:

Alkalicellulose Alter	Einwirkung des CS <sub>2</sub>	Viscosität der Viscose
0 Tage	7—8 Std.	13,1
1 Tag	7—8 „	7,1
1 „	7—8 „	7,8
1 „	24 „	6,4
3 Tage	7—8 „	4,3
6 „	7—8 „	2,0
20 „	7—8 „	1,4



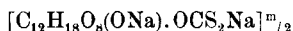
Das spätere Wiederansteigen der Viscosität wird in der allmählichen kolloidalen Abscheidung freier Cellulose seine Ursache haben.

Beim Reifen der Zellstoffviscose erleiden die Xanthogenate ähnliche Hydrolyse, wie beim Lösen und Fällern.

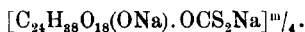
Zwei Viscosen A und B, mit 17,7 prozentiger Natronlauge, A aus frischer, B aus 24 Stunden alter Natroncellulose hergestellt, die Rohxanthogenate in 700—800 Wasser auf 10 g Watte gelöst; Teile der Rohviscosen nach 1 bis 5 Tagen einmal mit Alkohol gefällt, gaben Xanthogenate von folgender Zusammensetzung, in Atomen auf einen  $C_6H_{10}O_5$ -Rest:

	Nach 1 Tag		Nach 2 Tag.		Nach 3 Tag.		Nach 4 Tag		Nach 5 Tag.	
	S	Na	S	Na	S	Na	S	Na	S	Na
A	1,16	1,52	1,13	1,13	—		0,75	0,87	0,51	0,74
B	1,04	1,50	0,82	1,20	0,58	0,71	—		0,56	0,66

Nach 1—2 tägigem Reifen erhält man also durch einmalige Fällung Xanthogenatgemische, etwa der Formel



entsprechend; und nach 5 Tagen kurz vor dem Koagulieren etwa eine Verbindung



Cross und Bevan haben bereits aus ihren (nicht einwandfreien) Analysen gefolgert, daß eine frisch bereitete Viscose wesentlich ein  $C_{12}$ -Xanthogenat, eine alte kurz vor dem Koagulieren ein  $C_{24}$ -Xanthogenat enthalte. Sie sehen in dem Vorgange des Reifens einen „progressiven Wiederaufbau des Cellulosemoleküls“, welches durch die Vorbehandlung mit Atznatron „hydratisiert oder partiell hydrolysiert worden sei.“<sup>1)</sup> Wir können dieser Ansicht, wenn wir sie recht verstehen, nicht beipflichten. Wir halten die Umwandlung des primären  $C_6$ -Xanthogenats in das  $C_{24}$ -Xanthogenat beim Reifen zunächst nur

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1519 (1901).

für eine hydrolytische Abspaltung von ONa- und  $\text{OCS}_2\text{Na}$ -Gruppen; außerdem findet unabhängig davon durch die Wirkung des Alkalis eine Verkleinerung des ursprünglichen Cellulosemoleküls  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m$  statt, die mit der Bereitung der Natroncellulose beginnt und in der Viscose fortschreitet, als Ursache des Dünnerwerdens der Viscoselösung. Zuletzt erscheint ein Xanthogenat mit kleinerem Molekül und weniger ONa- und  $\text{OCS}_2\text{Na}$ -Gruppen (auf einen  $\text{C}_6$ -Rest) als das ursprüngliche; ganz wie bei Stärkeviscose.

Weitere Versuche, die Vorgänge beim Reifen zu verfolgen, haben keine brauchbaren Ergebnisse geliefert. Titrieren mit Jod in essigsaurer Lösung gab ganz unsichere Zahlen; ebenso das Titrieren des Xanthogenatnatriums und des Gesamtnatriums mit verdünnter Essigsäure und mit Schwefelsäure, denn die verdünnte Essigsäure zerlegt auch alsbald das Xanthogenat. Beim Abtreiben des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelkohlenstoffs aus angesäuerter Rohviscose im Wasserstoffstrom erhielten wir aus alter Viscose mehr  $\text{H}_2\text{S}$  und weniger  $\text{CS}_2$  als aus junger, doch ließen sich auch daraus sichere Schlüsse auf die in Lösung vorhandenen Sulfo-carbonate nicht ziehen.

### *Die sogenannte Hydratcellulose.*

Die aus Zellstoffviscose regenerierte Cellulose hat bekanntlich etwas andere Eigenschaften als die ursprüngliche und wird nach Cross und Bevan als „Hydratcellulose“ bezeichnet; und mit demselben Namen hat man auch die aus mercerisierter, aus Alkalicellulose abgeschiedene und noch mehrere andere Cellulosepräparate belegt.<sup>1)</sup> Cross und Bevan beschrieben sie als ein Hydrat, welches, bei  $100^\circ$  getrocknet, die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4, \text{H}_2\text{O}$  besitze.<sup>2)</sup> Ost und Westhoff

<sup>1)</sup> Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, 1910, S. 160 ff.

<sup>2)</sup> Cross u. Bevan, Researches on cellulose, 1901, S. 27.

haben aber bewiesen, daß mercerisierte und aus junger Viscose regenerierte Cellulose wohl mehr hygroskopisches Wasser aufnehmen als frische Cellulose, aber bei 120 bis 125° getrocknet nach sorgfältigen Elementaranalysen wasserfrei und nach der Formel  $C_6H_{10}O_5$  zusammengesetzt sind. Alle Cellulosen erfordern diese Temperatur von 120—125° zum völligen Entwässern und nehmen dann bei weiterem Erhitzen nicht mehr merklich an Gewicht ab<sup>1)</sup>, was manchen Celluloseforschern nicht genügend bekannt zu sein scheint. Cross und Bevan lassen die Richtigkeit dieser Analysen zwar gelten, sehen aber in demjenigen Wasser ihres Cellulosehydrats, welches bei 100° nicht, sondern erst bei 120 bis 125° abgegeben wird (Cross und Bevan sagen 150°), etwas Besonderes.<sup>2)</sup> Wir glauben, daß sie auch darin irren, andernfalls müßte man die Stärke, welche auch erst bei 125—130° völlig zu entwässern ist (worüber eingehende Untersuchungen vorliegen<sup>3)</sup>), ebenfalls als ein Hydrat  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  betrachten und nicht als eine chemische Verbindung  $C_6H_{10}O_6$  mit stark hygroskopischen Eigenschaften.

Wir haben unsere Versuche mit *alten* Alkalicellulosen und alten Viscosen fortgesetzt. Tränkt man Watte mit starker Natronlauge (18 Proz.), preßt den Überschuß ab und läßt in verschlossener möglichst gefüllter Flasche stehen, so zerfallen die Fasern nach einigen Wochen und bilden eine pastöse Masse, ausgewaschen und getrocknet ein weißes, aus feinen Fasertrümmern bestehendes Pulver, ähnlich den Hydrocellulosen. Preßt man die überschüssige Lauge nicht ab, so daß die Baumwolle mit Flüssigkeit bedeckt ist, so bleiben die langen Fasern (infolge geringerer Oxydation?) erhalten. In beiden Fällen geht ein Teil der Cellulose, nach 18 Monaten 5—10 Proz., in natronlösliche Produkte über. Die völlig ausge-

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitung 1909, 197.

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitung 1909, 368.

<sup>3)</sup> Ost, Chem.-Zeitung 1895, 1501.

waschenen ganzen Fasern enthielten z. B. lufttrocken 12,9 Proz., die zerfallenen 6,7 Proz. hygroskopisches Wasser, gegen 6,4 Proz. der frischen Watte. Mehrere solcher Präparate haben wir analysiert, und zwar a) frische Watte, das Ausgangsmaterial; b) dieselbe mit 18 prozentiger Natronlauge getränkt, ausgepreßt auf ihr vierfaches Gewicht, und 6 Wochen in verschlossener Flasche aufbewahrt; c) ebenso 18 Monate aufbewahrt; d) Watte mit viel 18 prozentiger Natronlauge getränkt und ohne auszupressen 18 Monate aufbewahrt; alle Präparate dann mit Natronlauge und mit Wasser erschöpfend ausgewaschen. Die Proben a, b und d wurden lufttrocken verbrannt und gleichzeitig das Wasser bei 120 bis 125° und die Asche (0,3—0,5 Proz.) bestimmt; Probe c wurde nach dem Entwässern bei 120—125° verbrannt. Die Analysen ergaben, Kohlenstoff und Wasserstoff auf wasser- und aschefreie Substanz berechnet:

	Wasser	Kohlenstoff			Wasserstoff	
a	6,35 Proz.	44,28 Proz.	44,38 Proz.	6,52 Proz.	—	
b	6,77 „	44,01 „	44,28 „	6,28 „	6,32 Proz.	
c	—	44,21 „	44,28 „	6,34 „	6,41 „	
d	12,92 „	44,11 „	44,23 „	6,48 „	6,50 „	

Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  enthält: 44,42 Proz. C u. 6,22 Proz. H. Eine Hydrolyse oder Oxydation ist also bei unseren Präparaten durch die Elementaranalyse nicht nachzuweisen. Ebenso besitzen sie keine merkliche Kupferreduktion, was auch nicht zu erwarten ist, weil das Reduktionsvermögen der Hydrocellulosen durch längere Einwirkung von Alkali zerstört wird; die Kupferzahlen (nach Schwalbe) betrugen bei a: 0,9—1,4, bei b, c und d: 1,4, 1,3 und 1,0.

Mit dieser aus alter Alkalicellulose abgeschiedenen Cellulose ist die aus alter Viscose regenerierte (abgesehen von der Struktur) anscheinend identisch, auch hier ist keine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes

durch die Elementaranalyse nachzuweisen, wonach wir die vorläufige Angabe von Ost und Westhoff berichtigen. Man zerlegt alte (alkalische) Viscose mit Salzsäure, wobei die Cellulose flockig ausfällt und wäscht unter Vermeidung des Eintrocknens mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff; 0,5—1 Proz. Asche blieben darin. Folgende Versuche seien beschrieben: Watte wurde mit 18prozentiger Natronlauge getränkt, auf ihr vierfaches Gewicht abgepreßt und nach der Tabelle weiter in Viscose verwandelt; zu Viscose 4 wurde eine Cellulose verwendet, die schon einmal aus alter Viscose regeneriert war; diese war außerordentlich haltbar.

	Alter der Alkalicellulose	Wirkung des CS <sub>2</sub>	Gelöst in	Alter der Viscose
a	5 Tage	9 Stdn.	Wasser	1 Tag
b	1 Tag	9 „	Natronlauge v. 10 Proz.	4 Wochen
c	12 Wochen	9 „	„ „ 10 „	4 Wochen
d	1 Tag	10 „	„ „ 9 „	9 Monate

Die Verbrennungen von a, b und d wurden mit lufttrockener, von c mit entwässerter Substanz ausgeführt, Berechnung wie oben. Es wurden gefunden:

	Wasser	Kohlenstoff		Wasserstoff	
a	10,24 Proz.	44,35 Proz.	44,40 Proz.	—	6,25 Proz.
b	9,33 „	44,05 „	44,22 „	6,11 Proz.	6,22 „
c	—	44,24 „	44,37 „	6,29 „	6,30 „
d	7,92 „	44,21 „	—	5,73 „	—

Auch hier stimmen die Zahlen noch zur Celluloseformel  $C_6H_{10}O_5$ ; der Wassergehalt ist wechselnd, doch bei den meisten Präparaten höher als bei frischer Cellulose. Die Kupferzahlen betragen bei a: 1,3 und 1,4, bei c: 1,0.

Wir ziehen aus unseren Versuchen den Schluß, daß der Name *Hydratcellulose keine Berechtigung hat*. Der meist höhere Gehalt an hygroskopischem Wasser ist natürlich

nicht zufällig, kann aber rein physikalische Ursachen haben; lufttrockne Weizenstärke pflegt 10 Proz., lufttrockne Kartoffelstärke 18 Proz. Wasser zu enthalten, aber chemisch verschieden sind sie deshalb nicht. Wohl aber bestehen andere Unterschiede. Mercerisierte, nur *kurze* Zeit mit starker Natronlauge behandelte Cellulose besitzt größere Reaktionsfähigkeit, vielleicht infolge ihrer starken Quellung. Unterliegt sie aber *länger* der Einwirkung starker Natronlauge, als Alkalicellulose oder in der Viscoselösung, so hat sie nach Versuchen von F. Klein Hannover an Reaktionsfähigkeit erheblich verloren und liefert, wie unsere Studie in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen ergibt, viel dünnflüssigere Xanthogenatlösungen als frische Cellulose.<sup>1)</sup> Wenn nun weiter feststeht, daß die Stärkedextrine und die mit Säuren z. B. nach Girard hergestellten Hydrocellulosen, deren Moleküle offenbar erheblich kleiner sind, als die der Stärke und Cellulose, mit Ätznatron und Schwefelkohlenstoff von vornherein nur sehr dünnflüssige Viscosolen liefern, so werden Stärke und Cellulose auch durch Alkalien eine allmähliche Molekülverkleinerung erleiden.<sup>2)</sup>

Diese Molekülverkleinerung ist bei unseren Versuchszeiten nicht bis zu den bekannten Stärkedextrinen und Hydrocellulosen fortgeschritten, und es ist die Frage, ob überhaupt auf diesem Wege dieselben Produkte der Hydrolyse entstehen können, wie durch Mineralsäuren, da die Alkalien das Reduktionsvermögen der Kohlenhydrate alsbald zerstören. Vielleicht liegt nur eine Depolymerisation vor, ohne chemische Wasserbindung und ohne Aufspaltung von Keton- oder Lactonsauerstoff zu Hydroxylgruppen.

Cross und Bevan wollen die Umwandlungsprodukte der Cellulose durch Alkalien, „die alkalisierte Cellulose“, wie wir sie nennen wollen, nunmehr zu den Hydrocellu-

---

<sup>1)</sup> Noch größer ist die Dünnflüssigkeit in Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung, worüber später berichtet werden wird.

<sup>2)</sup> Vgl. Béchamp, Ann. chim. phys. 48, 461 (1856).

losen zählen, indem sie den Namen „Hydratcellulosen“ fallen lassen<sup>1)</sup>, und wollen sie zur Unterscheidung von den gewöhnlichen kupferreduzierenden  $\alpha$ -Hydrocellulosen  $\beta$ -Hydrocellulosen nennen.<sup>1)</sup> Wir halten auch diese Deutung für möglich, nach den Erfahrungen, welche Ost vor längerer Zeit mit Stärkedextrinen gemacht, aber bis nicht veröffentlicht hat.

Hydrolysiert man nämlich Stärkekleister mit Malzauszug bei 70° und reinigt die Produkte durch wiederholtes Fällen mit 40 prozentigem Alkohol, so erhält man *Erythrodestrine*, die in Wasser löslich sind und sich mit Jod tief violett färben, also echte Dextrine, aber ohne oder fast ohne Reduktionsvermögen. Zwei im Entenrohr bei 130° entwässerte Präparate enthielten aschefrei:

	I	II
C	44,27 Proz.	44,22 Proz.
H	6,34 „	6,33 „
Reduktionsvermögen		
(Maltose = 100)	0,7 „	0 „
$[\alpha]^D$ etwa	+ 196—198°	

Ein anderes, mit Malzauszug bei 50° hergestelltes, durch 80er Alkohol fraktioniertes *Achrodextrin* hatte die Zusammensetzung

	I bei 130°	II 140°	III 150° entwässert.
C	43,81 Proz.	43,98 Proz.	43,91 Proz.
H	6,35 „	6,35 „	6,43 „
Reduktionsvermögen		15 „	
$[\alpha]^D$ etwa	+ 190°		

Das letztere Achrodextrin ist demnach etwa nach der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_7 \cdot H_2O = C_{42}H_{72}O_{36}$  zusammengesetzt, während bei den beiden Erythrodestrinen durch die Elementaranalyse keine Wasserbindung, auch kein merkliches Reduktionsvermögen nachgewiesen werden kann, obgleich auch diese zweifellos Produkte einer echten Hydrolyse sind.

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitung 1909, 368; Ber. d. d. chem. Ges. 44, 153 (1911).

Auch für die übrigen Abkömmlinge der Cellulose, welche Schwalbe in seinem neuen Buche „Die Chemie der Cellulose“ unter der Rubrik „Hydratcellulosen“ beschreibt, läßt man diese irreführende Bezeichnung besser fallen.

---

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium  
der Universität Jena.

## Fluorescenzerscheinungen bei Chinaalkaloiden;

von *Paul Rabe* und *Oswald Marshall*.

[XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis der  
Chinaalkaloide.]

(Eingelaufen am 14. Juni 1911.)

---

Nachdem die analytische Bearbeitung der wichtigeren Alkaloide der Chinarinde zum Abschluß gelangt ist, kann man versuchen, ihre physikalischen Eigenschaften mit der erschlossenen Konstitution in Zusammenhang zu bringen. Vor allem sind es optische Eigenschaften, die die Aufmerksamkeit auf diese auch in physiologischer Hinsicht so wichtigen Naturstoffe gelenkt haben: das Vermögen, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen und ihre Fluorescenz.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Im Jahre 1845 machte Herschel die Beobachtung, daß eine Lösung von schwefelsaurem Chinin himmelblau fluoresziert.

Da selbst die physikalischen Handbücher die ältere Literatur über das Phänomen der Fluorescenz nicht erschöpfend wiedergeben, sei hier wenigstens auf die historische Einleitung einer Arbeit von Stokes, Phil. Transactions of the Royal Society **142**, 436 (1852), in deutscher Übersetzung Pogg. Ann. d. Physik, Ergänzungsband **4**, 177 (1854) hingewiesen.



Die vorliegende Arbeit enthält die *qualitative Prüfung der Fluoreszenzerscheinungen*.<sup>1)</sup>

Für unsere Versuche benutzten wir Sonnenlicht oder das Licht einer Uviollampe<sup>2)</sup> oder die filtrierten ultravioletten Strahlen einer Bogenlampe.<sup>3)</sup> Die Beobachtungen geschahen zumeist mit Hilfe der von Tswett<sup>4)</sup> angegebenen Vorrichtung.

Die bisher geprüften Verbindungen stellen wir in einer Tabelle zusammen. Sie enthält vier Reihen von genetisch miteinander verknüpften Stoffen; je zwei Reihen (Chinin-Chinidin und Cinchonin-Cinchonidin) sind stereoisomer; das erste Paar unterscheidet sich von dem zweiten durch den Mehrgehalt eines Methoxyls im Chinolinkern.

<sup>1)</sup> Derartige Untersuchungen sind beim Chinin und seinen Salzen schon früher ausgeführt worden. Man vergleiche Stokes (Chem. Jahresbericht 1864, 100; Ber. d. d. chem. Ges. 2, 165 [1869]), Pierre (Sitzungsberichte der Wiener Akademie 1866, 2. Abt., 704), Hagenbach (Pogg. Ann. 146, 243 [1872]) und Buckingham (Zeitschrift f. physik. Chem. 14, 129 [1894]).

<sup>2)</sup> Quecksilberdampflampe des Glaswerkes Schott u. Gen. Jena.

<sup>3)</sup> Wir verwendeten „Kohlenstäbe für Eisenlicht“ von Gebrüder Siemens, die einen Docht aus Eisensalzen besitzen, und das von der Firma Carl Zeiss in Jena hergestellte „Filter für ultraviolette Strahlen“.

Man vergleiche H. Lehmann, Verhandl. d. d. physik. Ges. 12, Nr. 21 (1910). Herr Dr. Lehmann war uns bei Ausführung der betreffenden Versuche behilflich, wofür wir ihm auch hier bestens danken.

Wir teilen an dieser Stelle von unseren Beobachtungen noch die folgenden mit. Bei der direkten Bestrahlung mit ultraviolettem Licht fluorescierte in festem Zustande:

Cinchoninsäure weiß, Chininsäureäthylester blau, Chininsäure intensiv gelbgrün,  $\alpha$ -Isocinchonin weißlich blau, Chininsulfat blau mit helleren Stellen, Chininhydrochlorid blaßblau mit intensiv blau leuchtenden Stellen.

Mit der Aufklärung der zuletzt erwähnten Erscheinungen sind wir beschäftigt.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 450 (1901); siehe auch Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 790 (1909). Wir benutzten einen Metallspiegel und Reagiergläser aus Uviolglas.

Chinin	Chinidin	Cinchonin	Cinchonidin
Chininmono- chlormethylat			
Chininisomono- chlormethylat			
Chininchlorid	Chinidinchlorid	Cinchoninchlorid	Cinchonidin- chlorid
Desoxychinin	Desoxychinidin	Desoxycinchonin	Desoxycinchon- idin
	Chinen		Cinchen
	Chininon		Cinchoninon
	Chininsäure		Cinchoninsäure
	Chininsäureäthylester		
	p-Methoxychinolin		

Die bisherigen Versuche haben trotz ihres qualitativen Charakters ein *wichtiges Resultat für den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Fluorescenz gehabt. Sie zeigen, daß schon die feinste Differenz im Bau der Moleküle, die man kennt, das Auftreten von Stereoisomerie, einen Unterschied in der Fluorescenzfarbe bedingt.*

Denn bei der direkten Bestrahlung mit filtriertem ultraviolettem Lichte fluorescierten in festem Zustande die stereoisomeren Paare:

{Cinchonin	blau	{Chininchlorid	intensiv blau
{Cinchonidin	schwach blau	{Chinidinchlorid	gelbrot
{Chinin	intensiv blau	{Desoxychinin	rötlichblau
{Chinidin	blaßblau	{Desoxychinidin	himmelblau.

Ferner fluorescierten im zerstreuten Tageslichte die schwefelsauren Lösungen (0,1000 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Schwefelsäure 1:50) der Paare

{Chinin	hellblau	{Desoxychinin	tiefviolett
{Chinidin	blau	{Desoxychinidin	violett.

Im übrigen leiteten uns folgende Gesichtspunkte.

*Einfluß der Lichtart:* Da die spektrale Zerlegung des eingestrahnten wie des ausgestrahlten Lichtes noch aussteht, sei vorerst nur bemerkt, daß die Fluorescenz durchweg im Uviollichte stärker als im Sonnenlichte war.

*Einfluß des Lösungsmittels:* Es wurden Auflösungen in Alkohol, Äther, Chloroform geprüft. Dabei ergab sich in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, daß

die Qualität und die Intensität des Fluoreszenzlichtes von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Regelmäßigkeiten existieren jedoch nicht. Wir geben einige Beispiele in Form einer Tabelle.

Verbindung	Lichtquelle	Lösungs- mittel	Fluoreszenz
<b>Chinin</b>	<b>Uviollicht</b>	Alkohol Äther Chloroform	schwach sehr schwach schwach } rötlich- blau
Chininchlorid	Uviollicht	Alkohol Äther Chloroform	nicht schwach blauviolett nicht
Desoxychinin	Uviollicht	Alkohol Äther Chloroform	sehr schwach " " " " } blau- violett
Chininon	Sonnenlicht	Alkohol Äther Chloroform	mittel grün nicht nicht
"	Uviollicht	Alkohol Äther Chloroform	stark grün nicht sehr schwach grün

Werden alkoholische Lösungen allmählich mit Wasser verdünnt, so beobachtet man häufig<sup>1)</sup> zunächst eine Verstärkung, später eine Abschwächung der Fluoreszenz.

*Einfluß der Substitution:* In allen Fällen wurden schwefelsaure Lösungen im Sonnenlicht untersucht. Es fluorescierten

{ Chinin	hellblau	{ Cinchonin	blau <sup>2)</sup>
{ Chinidin	blau	{ Cinchonidin	blau
{ Chininchlorid	nicht	{ Cinchoninchlorid	nicht
{ Chinidinchlorid	nicht <sup>3)</sup>	{ Cinchonidinchlorid	nicht

<sup>1)</sup> Z. B. beim Desoxychinin, Desoxychinidin und Chinen, aber nicht beim Cinchen.

<sup>2)</sup> Die Lösung des Cinchonins scheint schwächer zu fluorescieren als die des Cinchonidins.

<sup>3)</sup> Die Lösung zeigt nur einen äußerst schwachen blau-grünen Ton.

{ Desoxychinin	tiefviolett	Desoxycinchonin	blauviolett
{ Desoxychinidin	violett	Desoxycinchonidin	blauviolett <sup>1)</sup>
Chininon	grün	Cinchoninon	nicht erkennbar
Chinen	hellgrün	Cinchen	grün (im Uviollicht)
Chininsäure	nicht	Cinchoninsäure	nicht
Chininsäureäthylester	nicht		
p-Methoxychinolin	himmelblau		

*Einfluß der Stärke der Säure:* Nach Stokes<sup>2)</sup> besitzen die Salze des Chinins in wäßriger Lösung eine verschieden starke Fluoreszenz. Wir haben seine Erfahrungen auch bei den übrigen oben in der Tabelle aufgezählten Stoffen im wesentlichen bestätigen können. Als Beispiel führen wir hier<sup>3)</sup> nur das Chinin selbst an. Im Sonnenlichte fluorescierte eine Auflösung von 0,1000 g Chinin in 20 ccm der betreffenden  $\frac{1}{10}$ -Säure<sup>4)</sup>

stark: in  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ , HFl, Trichloressigsäure,

mittel: in Weinsäure, Essigsäure,

schwach: in HJ, HBr, HCl.

Der Gegensatz, der zwischen der Schwefelsäure und der Salzsäure besteht, hat noch keine befriedigende Erklärung gefunden.<sup>5)</sup> Die nahe liegende Vermutung, das Chlor für das Zurückgehen oder Ausbleiben der mit dem Auge wahrnehmbaren Fluoreszenz verantwortlich zu machen, läßt sich experimentell nicht stützen. Denn in Trichloressigsäure ist die Fluoreszenz nicht etwa schwächer, sondern im Gegenteil viel stärker als in Essigsäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Im besonderen soll das die Fluoreszenz erregende und das als Fluoreszenz ausgestrahlte Licht einer genauen spektroskopischen Prüfung unterworfen werden.

<sup>1)</sup> Wegen der geringen Intensität der Fluoreszenz war ein Unterschied nicht zu erkennen.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 169 (1869). Siehe auch Buckingham, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 129 (1894).

<sup>3)</sup> Das übrige Material findet sich in der Dissertation von Oswald Marschall, Jena 1910, tabellarisch zusammengestellt.

<sup>4)</sup> Die Säuren sind nach der Stärke der Fluoreszenz geordnet.

<sup>5)</sup> Man vergleiche Stokes und Buckingham.

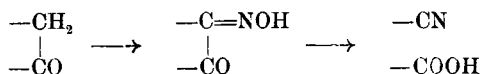
# Über die Spaltung des Isonitrosochinotoxins;

von *Paul Rabe* und *Ernst Milarch*.

[XIV. Mitteilung:  
Zur Kenntnis der Chinaalkaloide.]

(Eingelaufen am 30. Mai 1911.)

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> über die Chinotoxine — unter diesem Namen faßt man zweckmäßig die von Pasteur entdeckten und von v. Miller und Rohde als Ketone erkannten Umlagerungsprodukte der Chinaalkaloide zusammen — wurde die Spaltung ihrer Isonitrosoderivate nach der Methode von Beckmann



beschrieben und die Stellung des Carbonyls am  $\gamma$ -Kohlenstoff des Chinolinkerns abgeleitet. Dabei diente als Untersuchungsmaterial das Cinchotoxin (Pasteurs Cinchonin) und das Hydrocinchotoxin.

Um in einer zusammenfassenden Darstellung<sup>2)</sup> mög-

<sup>1)</sup> Rabe und Ritter, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2770 (1905). Rabe, diese Annalen **350**, 180 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2013 (1907).

<sup>2)</sup> Schon hier sei eine Bemerkung, die zu Irrtümern Veranlassung geben könnte, richtig gestellt. In der Abhandlung IX, diese Annalen **364**, 335 heißt es: „Ein großer Teil der angewendeten Pflanzenbase wird (bei der Oxydation) unverändert zurückgewonnen, etwa 5% werden in das Keton verwandelt, der Rest erfährt weitere Oxydation.“ In Wirklichkeit wurden erhalten

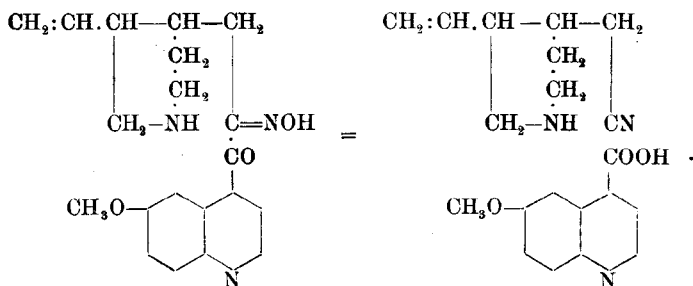
aus Cinchonin . . . etwa 12,0% Cinchoninon, E. Ackermann, Diss. Jena 1908, 18.

„ Cinchonidin . . . „ 11,4 „ Cinchoninon, diese Annalen **364**, 340 (1909).

„ Hydrocinchonin . . . „ 34,0 „ Hydrocinchoninon, diese Annalen **364**, 350 (1909).

Ferner muß es Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3657 (1907) 8. Zeile von oben heißen  $M = 315$  statt 375.

lichst alle Reaktionen an dem als Heilmittel wichtigsten Bestandteile der Chinarinde, dem Chinin schildern zu können, haben wir die noch fehlende *Spaltung des Isonitrosochinotoxins* (aus Pasteurs Chinicin) durchgeführt. Es ergab sich in Analogie mit den älteren Resultaten, daß das Isonitrosochinotoxin



in *Chininsäure* und das *Nitril des Merochinens* zerfällt. Und in entsprechender Weise gab die aus dem tertiären Methylchinotoxin gewonnene Isonitrosoverbindung Chininsäure und das Nitril des N-Methylmerochinens.

### Experimenteller Teil.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Chinotoxin wurde nach v. Miller, Rohde und Fussenegger<sup>1)</sup>, das Methylchinotoxin unter Anlehnung an die Vorschrift von Rabe, Denham und Ritter<sup>2)</sup> durch vier bis fünf-tägiges Kochen von 116,5 g Chininjodmethylat mit 1200 ccm Wasser, 130 g Eisessig und 130 g Natronlauge (1:3) bereitet.

Die Einführung der Isonitrosogruppe in die beiden Toxine geschah in der Weise, wie es von Rohde, Fussenegger und Schwab<sup>3)</sup> beschrieben worden ist; nur ersetzten wir das Amylnitrit durch Äthylnitrit und ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3228 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1674 (1904); diese Annalen **350**, 189 (1906).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3231 (1900); **38**, 315 (1905).

mieden so die Bildung des schwer entfernbaren Amylalkohols.

### Spaltung des Isonitrosochinotoxins.

Eine Auflösung von 35,5 g Isonitrosochinotoxin in 175 ccm Chloroform wurde allmählich unter Eiskühlung und Umschütteln mit 22 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid versetzt. Nach Ablauf der Hauptreaktion wurde das Gemisch 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt, das Reaktionsprodukt dann vorsichtig mit Eis und Wasser zerlegt, die wäßrige Lösung abgehoben, durch ein trocknes Filter gegeben, stark alkalisch gemacht und sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die ersten Anteile des Destillates trübten sich nach Zusatz von festem Kali und gaben an Äther die *Nitrilbase des Mesochinens*,  $C_9H_{14}N_2$ , ab. Im Unterschiede zur Spaltung des Isonitrosomethylchinotoxins war hier die Menge so gering, daß das Nitril nur durch seinen Geruch und durch die Überführung in das salzsaure Salz des Merochinenäthylesters<sup>1)</sup> vom Schmelzp.  $165^{\circ}$  identifiziert werden konnte.

Das andere Zerfallsprodukt, die *Chininsäure*, wurde aus der vom Nitril befreiten alkalischen Lösung in folgender Weise isoliert. Die erkaltete Lösung wurde nach dem Filtrieren so lange mit Salzsäure versetzt, bis sich Lackmus eben rötete. Der dabei gebildete dunkle Schlamm wurde entfernt. Das Filtrat ließ nach dem Zusatz von Salzsäure bis zur eintretenden Blaufärbung von Kongopapier allmählich 5 g Chininsäure fallen. Die zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte Substanz besaß die in der Literatur angegebenen Eigenschaften (schwach gelblich gefärbte Nadelchen, Schmelzp.  $280^{\circ}$ ).

0,276 g gaben 16,4 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 752 mm Druck.

Ber. für  $C_{11}H_9NO_3$

Gef.

N

6,89

6,99

<sup>1)</sup> Koenigs, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 904 (1894); diese Annalen 347, 202 (1906); Rabe und Ritter, diese Annalen 350, 203 (1906).

**Spaltung des Isonitrosomethylchinotoxins.**

36,8 g des Isonitrosokörpers, gelöst in 150 ccm Chloroform, wurden mit 25 g Phosphorpentachlorid wie oben behandelt. Bei der Aufarbeitung resultierten 18 g rohe *Chininsäure* und 4 g *Nitril* vom *N-Methylmerochinen*. Das Nitril besaß die gleichen Eigenschaften wie die von Rabe und Ritter<sup>1)</sup> aus dem Isonitrosomethylcinchotoxin gewonnene Nitrilbase. Denn es siedete bei 250—255° (F. g. i. D.) und roch piperidinartig.

0,211 g gaben 31,8 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2$	Gef.
N	17,07	17,31

Endlich wurde noch das Jodmethylat der Nitrilbase dargestellt. Es schmolz, wie angegeben<sup>2)</sup>, bei etwa 264° unter Zersetzung.

0,2406 g gaben 0,1848 AgJ.

	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$	Gef.
J	41,5	41,51

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2770 (1905); diese Annalen 350, 192 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2770 (1905).



# Kondensation eines substituierten Formamids zu einem Derivat des Aminomalonyldiamids;

von *Herman Decker* und *Paul Becker*.

(Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Hannover.)

(Eingelaufen am 29. Mai 1911).

Bereits Bischler und Napieralsky<sup>1)</sup> haben versucht, durch Kondensation des Formylphenyläthylamins,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COH$ , das 3,4-Dihydroisochinolin darzustellen, jedoch, wie aus ihren Angaben hervorgeht, ohne Erfolg. Bei Gelegenheit der Arbeit von Decker und Kropp<sup>2)</sup> ist die Beobachtung gemacht worden, daß bei Behandlung der Formylverbindung mit Phosphor-pentachlorid und Aluminiumchlorid das Hauptprodukt der Reaktion ein in Wasser und Salzsäure schwerlösliches Harz war, das bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren reichlich Phenyläthylamin abgab.

Wir haben nun konstatiert, daß auch nach der Bischler- und Napieralskyschen Synthese derselbe Körper sich bildet, haben ihn schließlich auch in krystallinischer Form gewonnen. Ob man nach den ursprünglich von diesen Autoren angegebenen Vorschriften arbeitet oder die Modifikation von Pictet einführt, oder andere saure Kondensationsmittel an Stelle von Phosphor-pent-oxyd benutzt, ändert an den Resultaten wenig. Die weitere Untersuchung zeigte, daß hier ein phosphorsaures Salz einer neuen Base vorliegt, welches wir krystallinisch isolieren konnten und deren pikrinsaures, chlorwasser-stoffsaures und Platindoppel-Salz wir darstellten. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß die neue Base sich aus 3 Mol. der Formyläthyl-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1903 (1893).

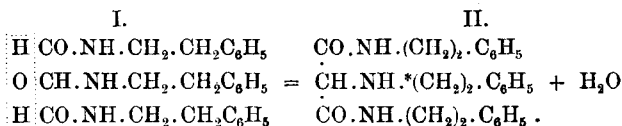
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2076 (1909).

phenylaminverbindung unter Abspaltung eines Mol. Wassers bildete nach folgender Gleichung:



Die Salze der Base sind so zusammengesetzt, daß von den drei Stickstoffatomen nur eines salzbildend auftritt. Durch Erhitzen mit Salzsäure werden aus dieser Verbindung 2 Mol. Phenyläthylamin wieder abgespalten und es bildet sich eine neue Base, deren Chlorhydrat die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$  hat.

Diese Eigenschaften und Reaktionen der trimolekularen Base lassen erkennen, daß bei ihrer Bildung das eine Formyl mit den Wasserstoffatomen der zwei anderen Formylgruppen unter Wasseraustritt reagiert hat im Sinne folgender Formel:

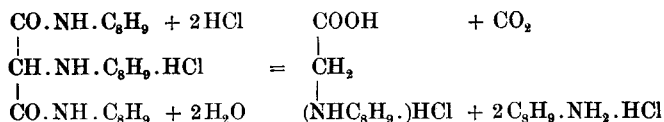


Die trimolekulare Base  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$  (Formel II) wäre demnach *β-Phenyläthylaminomalonsäure-di-phenyläthylamid*. Die mit einem Stern versehene sekundäre Amingruppe verleiht dem Atomkomplex salzbildende Eigenschaften.

Die von Bischler und Napieralsky, Pictet und Decker u. Kropp ausgeführten Dihydroisochinolinsynthesen waren mit höheren Acylderivaten des Phenyläthylamins ausgeführt, die das freie Wasserstoffatom des Formyls nicht enthalten, zu obiger Kondensation also unfähig sind. Es ist demnach jedenfalls dieser unerwartete Reaktionsverlauf bei den Formylverbindungen der Grund, weshalb die einfachsten Repräsentanten des 3,4-Dihydroisochinolins nach jenen Synthesen nicht dargestellt worden sind.

Das Hydrolyseprodukt der neuen Base aber, das nach Abspaltung von Phenyläthylamin zurückbleibt, stimmt, in Form seines salzsauren Salzes analysiert, auf die Zusammensetzung des *Phenyläthylglycins*, das ja bei

der benutzten hohen Temperatur (180°) aus Phenyläthylamidomalonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure sich bilden muß.



Die Kondensation führt also von 3 Mol. eines am Stickstoff substituierten Formamids zu 1 Mol. eines substituierten Aminomalonyldiamids.

Dies wurde zur Gewißheit, als es uns gelang, das bisher noch nicht dargestellte  $\beta$ -Phenyläthylglycin auch aus Chloressigsäure und  $\beta$ -Phenyläthylamin aufzubauen und die Identität der beiden auf vorstehendem Wege gewonnenen Verbindungen nachzuweisen.

Wir nehmen an, daß sich die eigentümliche, den Gegenstand vorliegender Abhandlung bildende Synthese substituiert Aminomalonyldiamide nicht nur in dem hier behandelten Falle, sondern ganz allgemein mit substituierten Formamiden ausführen lassen wird. Vielleicht wird auch nach demselben Schema aus Ameisensäureester Tartronsäureester gebildet werden.

Andererseits bleibt noch die Frage offen, ob es sich hier wirklich um eine trimolekulare Reaktion handelt und nicht etwa zuerst Verbindungen vom ketenoiden Typus.  $\text{RN:C:C:NR}$  oder  $\text{RN:CH.CO.NHR}$  entstehen.

Die erste dieser hypothetischen Verbindungen ist zugleich als erstes Polymerisationsprodukt eines Isonitrils aufzufassen. In der Tat tritt bei der Kondensation immer der betäubende Geruch nach Phenyläthylisonitril auf, es ist daher möglich, daß dieses ein Zwischenprodukt unserer Reaktion bildet. Unsere Synthese erinnert auch einigermaßen an die Trimerisation<sup>1)</sup> des dem Formamid nahestehenden Cyanwasserstoffs zu Aminomalonyldinitril,

<sup>1)</sup> Wippermann, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 767. Lange, Ber. d. d. chem. Ges. 6, 99.



Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Petroläther, schwerlöslich in Wasser und Äther. Von verdünnten Säuren wird er leicht aufgenommen und von Alkalien aus diesen Lösungen als milchige Emulsion unverändert gefällt.

Zur Analyse wurde die Base aus 80 prozentigem Alkohol in feinen weißen Nadelchen gewonnen, welche bei 85° schmelzen, und im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1431 g gaben 0,3953 CO<sub>2</sub> und 0,0920 H<sub>2</sub>O.

0,1858 g „ 16,2 cem Stickgas bei 23° und 754 mm Druck.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	75,46	75,34
H	7,27	7,19
N	9,81	9,70

Der Verbindung und ihren Salzen kommt ein äußerst bitterer, sich erst im Schlund entwickelnder Geschmack zu. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt der charakteristische Geruch nach Phenyläthylamin hervor.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der Base wurde in schmelzendem Benzol ausgeführt und ergab folgende Werte:

- I. 0,2965 g, gelöst in 29,75 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,129°.
- II. 0,2454 g, gelöst in 27,15 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,115°.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	I	II
M	429	394	401

*Pikrat*, C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

Das Salz fällt aus der alkoholischen Lösung des rohen phosphorsauren Salzes nach Zusatz heißer gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung direkt analysenrein und gut krystallisiert aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Es ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und löst sich nicht in Äther und Petroläther. Zur Analyse wurde es über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

0,1295 g gaben 0,2847 CO<sub>2</sub> und 0,0610 H<sub>2</sub>O.

0,1656 g „ 18,9 cem Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	Gef.
C	60,12	59,96
H	5,19	5,33
N	12,78	12,75

### *Chlorhydrat,*

C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.HCl oder C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>.NH(ClH)CH(CO.NH.C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.

Das salzsaure Salz fällt beim Eindampfen der alkoholischen Lösung des rohen Phosphates mit Salzsäure in Form derber hellgelber Blättchen aus. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 80 procentigem, etwas salzsäurehaltigem Alkohol scheiden sich weiße Blättchen ab, welche bei 184—186° schmelzen.

Das Salz ist leicht löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol, wenig löslich in Wasser, Benzol und Toluol, unlöslich in Äther. In konz. Salzsäure ist es schwer löslich. Zur Analyse wurde es über Kaliumhydroxyd bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

I. 0,1414 g gaben 0,3596 CO<sub>2</sub> und 0,0915 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1372 g „ 0,3376 CO<sub>2</sub> „ 0,0834 H<sub>2</sub>O.

0,2061 g „ 0,0658 AgCl.

0,1587 g „ 12,9 cem Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Cl	Gef.
C	69,55	69,36 69,49
H	6,92	7,23 7,03
N	9,04	9,18
Cl	7,61	7,89

### *Chlorplatinat, (C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.*

Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats ein fein krystallinisches hellgelbes Doppelsalz, das aus Alkohol in gelbroten glänzenden Blättchen krystallisiert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 254—255°. Etwa 20° niedriger tritt Schwarzfärbung ein. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0,2001 g gaben 0,3741 CO<sub>2</sub>, 0,0919 H<sub>2</sub>O und 0,0312 Pt.

0,2113 g „ 0,1396 AgCl.

	Ber. für C <sub>34</sub> H <sub>64</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Pt	Gef.
<b>C</b>	51,09	50,99
<b>H</b>	5,09	5,14
<b>Cl</b>	16,77	16,34
<b>Pt</b>	15,59	15,45

### *Hydrolyse des Diamids mittels Salzsäure.*

2 g der Base wurden mit 50 ccm 15 prozentiger Salzsäure und soviel Alkohol, als zur völligen Lösung in der Wärme nötig war, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols schied sich die Hauptmenge der Base in Form des salzsauren Salzes wieder aus. Letzteres wurde abfiltriert, ein Teil der salzsauren Lösung alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dieser benzolischen Lösung wurde ein Pikrat ausgefällt, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als das des *β-Phenyläthylamins* erwies.

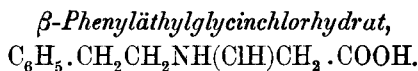
Aus der eingegangenen Hauptmenge der salzsauren Lösung schied sich ein in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches *β-Phenyläthylglycinchlorhydrat* aus, das aus 20 prozentiger HCl in weißen Blättchen gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt war bei langsamem Erhitzen unscharf, wurde das Schmelzröhrchen in das auf 240° erhitze Ölbad eingetaucht, so schmolz das Salz scharf bei 243 bis 244° unter Gasentwicklung. Auch nach 70 stündigem Sieden war noch unverändertes Ausgangsmaterial nachzuweisen, infolgedessen versuchten wir die Hydrolyse durch Erhitzen im geschlossenen Rohr zu Ende zu führen. Ein Teil der Base wurde mit 15 Teilen 20 prozentiger HCl 8 Stunden im Schießofen auf 165° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in rein weißen Blättchen etwa 25 Proz. des Glycinsalzes vom Schmelzp. 243—244° ausgeschieden. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das mit Salzsäure eingedampfte Destillat hinterließ reines *β-Phenyläthylaminchlorhydrat*. Die Bestimmung der Menge des

letzteren ergab, daß aus 1 Mol. des Diamids 2 Mol.  $\beta$ -Phenyläthylamin abgespalten werden.

Auch bei 24 stündigem Erhitzen im Schießofen blieb das Verhältnis der beiden Chlorhydrate unverändert.

*Hydrolyse des substituierten Aminomalonyl-amids mittels alkoholischer Kalilauge.*

Nach 20 Stunden Sieden im offenen Gefäß wird mit Wasserdämpfen destilliert, es geht Phenyläthylamin über. Der Rückstand wird genau neutralisiert, eingedampft und wiederholt mit Benzol ausgezogen; nach Verjagen des Benzols hinterbleibt das Extrakt als in Alkalien leicht löslicher kolloidaler Leim (Phenyläthylaminomalonsäure) der sich in Salzsäure beim Erwärmen mit starker Kohlensäureentwicklung zum salzsauren Phenyläthylglycin löst.<sup>1)</sup>



Wie im theoretischen Teil näher begründet, kommt dem salzsauren Salz des Hydrolyseproduktes obige Formel zu, womit seine Analyse und Eigenschaften sich im besten Einklang befinden. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Bei der Hydrolyse des Diamids mit konz. Salzsäure im Schießofen scheidet sich das in der Säure schwer lösliche Salz in silberweißen, analysenreinen Blättchen ab. Sie wurden im Vakuum über Kaliumhydroxyd bis zum konstanten Gewicht getrocknet und schmolzen bei sehr raschem Erhitzen bei 243—244° unter Gasentwicklung.

0,1313 g gaben 0,2675  $\text{CO}_2$  und 0,0785  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2105 g „ 0,1408  $\text{AgCl}$ .

0,1315 g „ 7,75 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.

---

<sup>1)</sup> Daneben entsteht bei dieser Hydrolyse in kleiner Menge noch ein neutraler, weder in Salzsäure noch in Alkalien löslicher Körper, der aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmelzp. 85° krystallisiert.



	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2NCl$	Gef.
C	55,65	55,52
H	<b>6,54</b>	6,69
N	<b>6,51</b>	6,67
Cl	16,45	16,61

Aus der ganz konzentrierten Lösung des Salzes in Wasser fällt essigsäures Natrium oder kohlensaures Ammoniak die Base in feinen Nadelchen aus. Auch Ammoniak und Natronlauge erzeugen die Fällung, welche besonders gut gelingt bei Gegenwart von Salzen, welche die Löslichkeit des Glycins vermindern. Im Überschuß von Alkalien löst sich die Fällung.

*$\beta$ -Phenyläthylglycin aus  $\beta$ -Phenyläthylamin und Chloressigsäure.*

Molekulare Mengen der in der Überschrift genannten Ingredienzien werden mit 1 Mol. essigsäurem Natron 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich Kochsalz ab. Man setzt konz. Salzsäure zu, wobei alles zu einer krystallinischen Fällung des salzsauren Glycins erstarrt, und isoliert dieses vermittelst absoluten Alkohols, in dem es in der Wärme leicht löslich ist. Das gereinigte Salz ist mit dem oben beschriebenen identisch (Mischprobe).

*$\beta$ -Phenyläthylglycin,  $C_6H_5(CH_2)_2NH.CH_2COOH$ .*

In Wasser ist das freie Glycin leicht löslich. Aus 80 proz. Alkohol kann es in feinen weißen Nadelchen vom Schmelzp. 274—276° erhalten werden. In Alkalien und Säuren löst es sich spielend leicht.

0,1599 g gaben 0,3918  $CO_2$  und 0,1059  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gef.
C	67,04	66,83
H	<b>7,32</b>	<b>7,41</b>

### Berichtigung.

Der Satz in der Abhandlung von Ham und mir  
(diese Annalen 382, 82 Note 2 [1911]),

„Cupriacetat fällt aus der wäßrigen Lösung  
des Phenylhydroxylamins ein — noch nicht  
analysiertes — Kupfersalz,“

ist zu streichen. Was ich (auf Grund eines Reagens-  
glasversuchs) für Salzbildung hielt, besteht in der Oxy-  
dation des Phenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol.

Bamberger.

---

(Geschlossen den 11. Juli 1911).

4K. 5.1

**Fachbücherei**  
DEUTSCHE **HOFFMANN - LA ROCHE** AKT.-GEB.

Karteinummer **IV f 6 K**